

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ГОТИНА
Елизавета Андреевна

**Изучение свойств растворов и пленок на основе
композиций полисахаридов**

Дипломная работа

Руководитель:
Кандидат химических наук,
доцент
Савицкая Т. А. _____

“Допущена к защите”

“_____” июня 2015года

Зав. кафедрой физической химии

Д.х.н., профессор

Паньков В. В. _____

Минск, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1. Биodeградируемые пленки	9
1.2. Съедобные упаковочные материалы	10
1.3. Реологические свойства растворов	13
1.4. Свойства растворов и пленок крахмала	17
1.5. Свойства растворов и пленок альгината натрия.....	21
1.6. Свойства растворов и пленок агар-агара.....	21
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	24
2.1 Материалы и реагенты	24
2.2 Методики приготовления формовочных растворов	24
2.2.1 Растворы кукурузного крахмала	24
2.2.2 Растворы альгината натрия.....	25
2.2.3 Растворы агар-агара.....	25
2.2.4 Бикомпонентные растворы на основе кукурузного крахмала и альгината натрия	25
2.2.5 Бикомпонентные растворы на основе кукурузного крахмала и агар-агара.....	26
2.2.6 Растворы, содержащие непленкообразующие добавки.....	27
2.3 Методики приготовления растворов и гелей для оценки реологических свойств	27
2.4 Формование пленок.....	27
2.4.1 Основная методика.....	27
2.4.2 Формование пленок при различных температурах.....	28
2.4.3 Формование пленок при различных условиях сушки.....	28
2.5 Изучение стабильности механических свойств пленок при хранении	29
2.6 Проведение реологических измерений.	29
2.6.1 Описание режима измерений	29
2.6.2 Порядок проведения измерения вязкости растворов.....	31
2.6.3 Порядок проведения оценки реологического поведения гелей.....	31
2.7 Определение температуры плавления гелей.....	31
2.8 Измерение механических свойств пленок	330
2.9 Измерение влажности пленок	330
2.10 Определение влагопроницаемости пленок	331
2.11 Определение растворимости полученных пленок	33
2.11.1 Определение общей растворимости пленок в воде.....	33
2.11.2 Определение растворимости крахмального компонента пленок	33
2.11.2.1 Подготовка реактивов.....	34
2.11.2.2 Построение градуировочного графика.....	34
2.11.2.3 Ход определения крахмала в пробе.....	34
2.12 Методы и формулы расчета.....	34
2.12.1 Теоретический расчет вязкости растворов	34

2.12.2 Метод расчета энергии активации вязкого течения.....	35
2.12.3 Реологические модели использованные для описания зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига.....	36
2.12.4 Метод расчета влагопроницаемости пленок.....	37
2.12.5 Расчет содержания пластификатора и неполимеробразующих добавок в пленках	37
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	39
3.1. Реологические свойства растворов полисахаридов и композиций на их основе ..	39
3.1.1 ..Реологические свойства растворов кукурузного крахмала, альгината натрия и агар-агара.....	39
3.1.2...Реологические свойства растворов смесей кукурузного крахмала и альгината натрия.	43
3.1.3 .Реологические свойства растворов смесей кукурузного крахмала и агар-агара.	46
3.1.4.Влияние состава композиций на энергию активации вязкого течения.....	47
3.1.5.Определение количественных параметров реологических моделей, описывающих зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для растворов индивидуальных полисахаридов и их композиций	49
3.2. Реологические свойства гелей	53
3.3. Механические свойства пленок на основе кукурузного крахмала и альгината натрия	56
3.3.1.Влияние состава раствора.....	56
3.3.1.1.Влияние пленкообразующего состава	56
3.3.1.2.Влияние содержания пластификатора	58
3.3.1.3.Влияние содержания непленкообразующих добавок.....	59
3.3.2.Влияние условий формования	59
3.3.3.Влияние условий сушки	61
3.4. Стабильность механических свойств пленок во времени	62
3.5. Влагопроницаемость пленок	63
3.6. Растворимость пленок в воде	65
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	67
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	68
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	71

РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 70 страниц, 36 рисунков, 8 таблиц, 1 приложение, 37 источников.

Ключевые слова: полисахариды, крахмал, альгинат натрия, агар-агар, съедобные пленки, реологические свойства.

В работе рассматривается возможность применения композиций полисахаридов для получения биodeградируемых съедобных пленок. Установлена взаимосвязь между реологическими свойствами растворов и гелей на основе кукурузного крахмала с добавлением альгината натрия и агар-агара и структурой данных растворов. На основании реограмм вязкости, расчета энергии активации вязкого течения а также коэффициентов реологических моделей Оствальда-де-Вилла, Гершеля-Балкли, Бингама и Кэссона сделан вывод подчиненности течения исследованных систем уравнениям степенного закона. Обнаружено аномальное поведение растворов смеси кукурузного крахмала с альгинатом натрия в области малых добавок (2% мас.). Изучено влияние состава формовочного раствора, условий формования и сушки на механические свойства пленок. Дана оценка растворимости, влагопроницаемости и изменения механических свойств пленок во времени. Полученные результаты позволили изготовить образцы съедобных упаковочных материалов, пригодных для хранения сухих изделий: круп, каш, макаронных изделий, чая, кофе и др. Опубликована статья *Rheological Properties of Casting Solutions for Starch Edible Films Production* в журнале *Open Journal of Fluid Dynamics* 2015, V.5 P.58-67.

РЕФЕРАТЫ

Дыпломная праца ўтрымлівае 70 старонак, 36 малюнкаў, 8 табліц, 1 дадатак, 37 крыніц.

Ключавыя словы: поліцукрыды, крухмал, альгінаты натрыю, агар-агар, ядомыя плёнкі, реалогічэскіх ўласцівасці.

У працы разглядаецца магчымасць прымянення кампазіцый поліцукрыдаў для атрымання біадеградуемых ядомых плёнак. Ўсталяваная ўзаемасувязь паміж реалогічэскіх уласцівасцяў раствораў і геляў на аснове кукурузнага крухмалу з даданнем альгіната натрыю і агар-агара і структурай дадзеных раствораў. На падставе реограмм глейкасці, разліку энергіі актывацыі глейкага плыні а таксама каэфіцыентаў реалогічэскіх мадэляў Оствальд-дэ-Віла, Гершеля-Балкли, Бингама і Кэссона зроблены выснова падпарадкаванасці плыні даследаваных сістэм раўнаннях сталага закона. Выяўлена анамальнае паводзіны раствораў сумесі кукурузнага крухмалу з альгіната натрыю ў галіне малых дабавак (2% мас.). Вывучана ўплыў складу фармовачнай раствора, умоў фармавання і сушкі на механічныя ўласцівасці плёнак. Дадзена ацэнка растваральнасці, водапранікальнасць і змены механічных уласцівасцяў плёнак ў часе. Атрыманыя вынікі дазволілі вырабіць ўзоры ядомых ўпаковачных матэрыялаў, прыдатных для захоўвання сухіх вырабаў: круп, каш, макаронных вырабаў, гарбаты, кавы і інш. Апублікаваны артыкул Rheological Properties of Casting Solutions for Starch Edible Films Production ў часопісе Open Journal of Fluid Dynamics 2015, V .5 P.58-67.

ABSTRACT

Thesis contains 70 pages, 36 figures., 8 tables, 1 appendix, 37 sources.

Key words: Polysaccharides, starch, sodium alginate, agar-agar, edible films, rheological properties.

The paper deals with the use of the compositions of polysaccharides to obtain biodegradable, edible films. The relationship between rheological properties of corn starch, sodium alginate and agar-agar solutions and gels and the structure of given solutions is investigated. Based on viscosity rheograms, calculations of activation energy of viscous flow and calculations of Ostwald de Villa, Herschel-Buckley Casson and Bingman rheological model coefficients conclusions were made consuring the accordance of the systems flow to the power law. Anomalous behavior of cornstarch mixture with sodium alginate in amounts of small additives (2% mass.) was observed. The influence of solution composition, casting and drying conditions on the mechanical properties of the films was investigated. Also studied was the stability of the mechanical properties of films during storage. An estimation of the solubility, moisture permeability and stability of mechanical properties during storage of the films was made. On the basis of this work were made edible packaging materials suitable for storage of dry products: cereals, porridge, pasta, tea, coffee, etc., as well as an article Rheological Properties of Casting Solutions for Starch Edible Films Production in the journal Open Journal of Fluid Dynamics 2015 V.5 P.58-67 was published.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем современности является вредное воздействие на окружающую среду чрезмерного количества неразлагаемых в природных условиях полимерных отходов. Из всех выпускаемых пластиков 41 % используется в упаковке, а 47 % этого количества расходуется на упаковку пищевых продуктов [1]. Особенностью полимерных отходов является их устойчивость к агрессивным средам, они не гниют, а процессы деструкции в естественных условиях протекают достаточно медленно и с образованием вредных веществ, отравляющих окружающую среду. [2]. Помимо воздействия на окружающую среду важность проблемы полимерных отходов обусловлена еще и тем, что отходы, как правило, содержат полезные вещества и материалы - вторичные ресурсы, неэффективное использование которых означает их потерю для экономики. Экологи всего мира пытаются найти выход из сложившейся ситуации, но с каждым годом она только ухудшается. В Беларуси за последние четыре года объемы отходов увеличились с 38 до 42 млн тонн, или с 3,9 до 4,2 тонн на каждого жителя в год. Примерно 30 % от этого количества приходится на выбрасываемую упаковку [3]. В связи с этим очень перспективна идея создания безотходной упаковки. Для производства безотходной упаковки используют биополимеры, которые изготавливаются из растительного сырья и являются биodeградируемыми в естественных условиях [4]. При этом очень привлекательной выглядит идея создания съедобной упаковки для пищевых продуктов.

Сегодня имеется не так много примеров использования съедобных пленок для упаковки продуктов питания, но с каждым годом их становится все больше [3]. Усилиями креативных дизайнеров и ученых съедобная упаковка не только превращается в более яркую, красочную и функциональную, но и приобретает свойства, которые можно отнести к инновационным. Например, создается «активная» и «умная» упаковка [5]. «Активная» упаковка может целенаправленно регулировать газовую атмосферу благодаря химическому или ферментативному удалению нежелательных газов. Она может содержать поглотители кислорода (порошок железа, аскорбиновую кислоту, комплекс антиоксидантов и т.п.), способные поддерживать концентрацию кислорода ниже 0,01%. «Умная» упаковка может иметь в своем составе датчики мониторинга качества продукции (например, краситель, изменяющий цвет при переходе в окисленное состояние), т.е. компоненты, которые реагируют на изменение условий окружающей среды или состояние продукта во время хранения, транспортировки и реализации, предупреждая потребителя о порче продукта или наличии в нем патогенных микроорганизмов. Производить сегодня такую упаковку означает «быть в тренде» и завоевывать покупателя.

Основными полимерами, используемыми для производства пищевых упаковочных материалов, в настоящее время являются полисахариды, среди которых лидирующее положение по доступности и невысокой цене

занимает крахмал. Однако невысокая прочность пленок и способность крахмала к ретроградации, т.е. изменению структурных и механических характеристик с течением времени, ограничивают его применение производством таких упаковочных материалов, для которых проблема высокой прочности пленок и её сохранения по мере хранения не имеет первостепенного значения, например, внутренней упаковки для конфет и др. Одним из вариантов улучшения свойств крахмала является модификация путем получения пленок на основе его смесей с другими пищевыми полимерами.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния реологических свойств растворов композиций крахмала с альгинатом натрия и агар-агаром, а также условий формования на физико-механические свойства пленок, полученных из этих растворов.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Биodeградируемые пленки

Увеличение количества пластмассовых отходов, а также озабоченность общества данной проблемой привели к появлению первых биodeградируемых материалов в 80-х годах прошлого столетия. Точкой отсчета стал материал на основе смеси полиолефинов и крахмала. Современные подходы привели к изменению подходов к получению и обработке биodeградируемых материалов. При рассмотрении биodeградируемых полимеров особый интерес представляет цепочка: биовозобновляемые полимеры - биоразлагаемые (биodeградируемые) полимеры – биоразлагаемая (биodeградируемая) упаковка. Опираясь этими терминами, следует принимать во внимание, что биовозобновляемые полимеры – это не только природные полимеры, выделяемые из возобновляемого сырья, такие как целлюлоза, лигнин, крахмал, хитин и др., но и полимеры, полученные полимеризацией мономеров, также выделенных из природного сырья, например, полилактиды, которые получают полимеризацией лактидов, являющихся продуктами биотехнологической переработки, например, кукурузы.

На основе биовозобновляемых полимеров получают биовозобновляемые пластики или биопластики. В отличие от полимеров, пластики содержат в себе также и другие компоненты (стабилизаторы, антиоксиданты, красители, различные наполнители и т.д.). Биоразлагаемые пластики могут быть получены и из невозобновляемых источников сырья, к примеру, согласно стандартам ASTM D5526-12 [6], ASTM D5511-12 [7] и ASTM D5210-07 [8], регламентировано применение и способность к биоразложению пластиков с биodeградируемыми добавками. Биоразлагаемые добавки (крахмал, агар-агар, модифицированная целлюлоза) как правило, находятся в матрице из таких полимеров как полиэтилен, полипропилен, полистирол или полиэтилентерефталат.

Способность полимера или пластика подвергаться биоразложению зависит исключительно от его химической структуры, а не от происхождения. Биоразлагаемый пластик – это пластик, который в результате биоразложения превращается в диоксид углерода, воду и биомассу (биогу́мус). Биоразложение или биотическое разложение – это процесс, в результате которого полимерный материал разлагается под действием живых организмов (биотических компонентов). Как правило, это грибы, бактерии и водоросли.

Ведущими органами стандартизации в мире, регламентирующими биоразлагаемость полимерных материалов являются:

- ASTM – American Society for Testing Materials – Американское общество по испытанию материалов
- ISO – International Standards Organization – Международная организация по стандартизации

- CEN – The European Committee for Standardization (По-французски: Comité Européen de Normalisation) – Европейский комитет по стандартизации

Ведущие организации в Европе, занимающиеся сертификацией биоразлагаемых пластиков – это:

- DIN CERTCO (Германия) – осуществляет выдачу сертификатов на компостируемые пластики

- Vincotte (Бельгия) – которая дополнительно к этому сертифицирует пластики, пригодные для домашнего компостирования и пластики, способные к биоразложению в почве и воде.

Обе организации проводят сертификацию материалов, получаемых из возобновляемых источников на основе стандарта ASTM D6866 [9].

Ведущая организация в США – это BPI – Biodegradable Products Institute - Институт биоразлагаемых продуктов.

Ведущая организация в Японии – JBPA – Japanese Biodegradable Plastics Association – Японская ассоциация биопластиков.

Полимер, как правило, считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за период в течение шести месяцев. По результатам тестирования биоразлагаемые пластики в количестве не менее 90% должны превратиться в углекислый газ, воду и гумус. Далее полученный компост просеивается через сито, ячейки которого задерживают частицы размером более 2 мм. Нормой считается, когда исходный биополимер оставляет после себя остаток не более 10% [10].

Количественная оценка биодеструктируемости предполагает в числе прочих определение количества выделившегося CO_2 , биологического потребления кислорода (БПК), химического потребления кислорода (ХПК), отношения $\text{БПК}_x/\text{БПК}_\infty$, т.е. отношения БПК за x дней к БПК после полного разложения продукта и т.д..

1.2 Съедобные упаковочные материалы

Получение упаковочных материалов на основе полисахаридов открывает новые возможности для биodeградируемых упаковок – съедобные упаковочные материалы. На элементарном уровне съедобную упаковку можно рассматривать как вид биodeградируемых пленок, которые представляют альтернативный механизм биоразложения: под действием внутриклеточных и неклеточных ферментов (эндо- и экзоэнзимов), содержащихся в желудке и кишечнике человека, полимер подвергается химическим реакциям, которые в основном сводятся к окислению и гидролизу.

В связи с дополнительными функциональными возможностями съедобных упаковочных материалов появляется ряд дополнительных требований к ним. Съедобная пленка должна:

1. не содержать в своем составе токсичных, аллергенных, неусваиваемых (неперевариваемых) компонентов;

2. обеспечивать стабильность структуры продукта и предотвращать механические повреждения при транспортировке, хранении, обработке;
3. обеспечивать полупроницаемость газов, включенных в аэробное и анаэробное дыхание, чтобы создать внутренне равновесие газовой среды в упаковке;
4. предотвращать потерю или поступление извне компонентов;
5. стабилизировать ароматические, питательные, органолептические характеристики, важные для восприятия продукта потребителем;
6. обеспечивать биохимическую стабильность поверхности продукта;
7. защищать его от загрязнения, разложения;
8. улучшать внешний вид и сенсорные характеристики;
9. служить носителем желаемых пищевых и вкусовых добавок;
10. её производство должно быть простым и экономически целесообразным.

Компоненты, используемые для приготовления съедобной упаковки, могут быть классифицированы на следующие три категории: гидроколлоиды (белки, полисахариды, альгинат), жидкости (жирные кислоты, воски), смеси [11]. Основными белками, применяемыми для изготовления пленок, являются коллаген, желатин, зеин, глютен, соевые изоляты, казеин, а основными углеводами – производные крахмала, эфиры целлюлозы, хитозан, декстрины, альгинаты, пектины, полисахариды. Дополнительными компонентами в составе съедобной упаковки являются пластификаторы, которые улучшают механические свойства и водостойкость материалов: пищевые кислоты, моно-, ди-, олигосахара, полиспирты, липиды [12].

Обобщенные характеристики (механические и барьерные свойства) съедобных и биodeградируемых пленок представлены в таблице 1.1 [13]. Как следует из данных таблицы, съедобные пленки уступают по основным характеристикам биodeградируемым пленкам, имеющим в своем составе синтетические полимеры. Однако их применение должно предоставлять потребителю другие преимущества, например, удобство приготовления, увеличение сроков хранения и т.п.

Процесс получения готовой упаковки на основе полисахаридов, как правило, включает: приготовление формовочного раствора и непосредственно формование пленки. В этой связи для каждого конкретного полимера возникает необходимость в проведении комплексного анализа как реологических свойств формовочных растворов, так и исследовании влияния условий формования (температуры формования, температуры сушки, наличия добавок) на характеристики получаемых пленок.

Таблица 1.1 - Свойства биodeградируемых и съедобных пленок

Материал	Барьерные свойства		Механические свойства ^c	Стоимость, \$/фунт ^d
	Влага ^a	Кислород ^b		
Биодеградируемые пленки				
Целлофан	С	Х	Х	2,2
НЦ-В/целлофан	Х	Х	Х	2,4
Ацетат целлюлозы	С	П	С	1,60-2,10
Крахмал/ПВС	П	Х	Х	1,50-3,00
Поли-3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерат	Х	Х	С	3,00-6,00
Полилактид	С	П	Х	1,00-5.00
Съедобные пленки				
Метилцеллюлоза	С	С	С	4.50-7,00
Гидроксипропилметилцеллюлоза	С	С	С	4,75-7,00
Гидроксипропилметилцеллюлоза/стеариновая кислота/пальмитиновая кислота-воск	Х	С	НД	НД
Высокоамилозный крахмал	П	С	С	0,60-0,70
Коллаген	П	Х	С	49,00-54,00
Желатин	П	Х	НД	2,40-2,60
Зеин	С	С	С	10,25-15,50
Альгинат натрия	С	С	Х	2,40-2,60
Глютен	С	Х	С	0,80-0,90
Протеин сои	П	Х	С	1,30-1,70
Казеин	П	Х	НД	2,75-3,25
Казеин/пчелиный воск	С	Х	НД	НД
Протеин сыворотки	П	Х	С	6,00-12,00
Протеин сыворотки/пчелиный воск	С	П	НД	НД
Пчелиный воск	Х	П	П	3,00-4,50
Шеллак	С	П	П	3,50-6,00
^a Условия тестирования: 38°С, 90% отн.влажность; Плохая = 10-100 г·м/м ² , Средняя =0,1-10 г·м/м ² , Хорошая=0,01-0,1 г·м/м ² , (ПЭНП: 0,08 г·м/м ²)				
^b Условия тестирования: 25°С, 50% отн.влажность; Условия тестирования: 25°С, 50% отн.влажность; Плохая= 100-1000 см ³ ·мкм/м ² ·сут·кПа, Средняя =10-100 см ³ ·мкм/м ² ·сут·кПа Хорошая=1-10 см ³ ·мкм/м ² ·сут·кПа, (сополимер этилена и винилового спирта: 0,1 см ³ ·мкм/м ² ·сут·кПа)				
^c Условия тестирования: 25°С, 50% отн.влажность; средняя прочность TS = 10-100МПа, среднее удлинение E= 10-50%, (ПЭНП полиэтилен низкой плотности: TS = 13МПа, E=500%) (ОПП ориентированный полипропилен: TS = 1165МПа, E=60%)				
^d Для биодеградируемых пленок: сравнение \$/фунт полимер (и конечная пленка) для ПЭНП: \$0,50; (\$1,00); ПС: \$0,55; (\$2,00); ПЭТФ: \$0,75; (\$3,00); Для съедобных пленок: Ценовой диапазон от поставщика				

1.3 Реологические свойства растворов.

Реологические свойства растворов определяются особенностями их структуры, концентрации, сродства полимера к растворителю, температуры и др. [14-17].

В работе [18] сообщается о существовании 54 реологических уравнений, описывающих поведение растворов полимеров в режиме сдвигового деформирования. Довольно часто растворы полимеров проявляют свойства псевдопластичных жидкостей, для которых характерно уменьшение вязкости с увеличением скорости или напряжения сдвига. Наиболее распространенные эмпирические уравнения, описывающие неньютоновское поведение растворов полимеров, приведены ниже:

уравнение Оствальда-де-Вилла

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.1)$$

уравнение Штейгера

$$\tau = \dot{\gamma} / (C + A\tau^2) \quad (1.2)$$

уравнение Эллиса

$$\tau = \mu_0 \dot{\gamma} + K \dot{\gamma}^n \quad (1.3)$$

уравнение Прандтля-Эйринга

$$\tau = A \cdot \arcsin(\dot{\gamma}/B) \quad (1.4)$$

уравнение Уильямса

$$\tau = \frac{A \dot{\gamma}}{B + \dot{\gamma}} + \mu_{\infty} \dot{\gamma} \quad (1.5)$$

где τ – напряжение сдвига,

$\dot{\gamma}$ – скорость сдвига,

K, n, A, B, C – коэффициенты.

Для описания течения различных пищевых материалов чаще других применяется степенное уравнение Оствальд-де-Вилла (1.1). При $n < 1$ уравнение поведению псевдопластичных жидкостей. В логарифмических координатах зависимость τ от $\dot{\gamma}$ для многих неньютоновских материалов часто становится линейной в довольно широком диапазоне скоростей сдвига, чем и объясняется широкое использование уравнения Оствальда-де-Вилла. При $n = 1$ степенной закон сводится к выражению Ньютона.

Уравнение Оствальда-де-Вилла имеет две константы: K - коэффициент консистенции, зависящий как от природы материала, так и от вида и размеров измерительной аппаратуры, и n - индекс течения. Коэффициент K наиболее чувствителен, по сравнению с n , к изменению температуры материала, что особенно важно отметить для пищевых сред. Константы уравнения справедливы только для определенного диапазона скоростей сдвига.

Так для псевдопластических материалов $n < 1$, то из уравнения Оствальда-де-Вилла видно, что вязкость уменьшается с повышением скорости сдвига. Это реологическое свойство объясняют тем, что в неподвижной среде расположение частиц характеризуется значительной хаотичностью, а под действием возрастающих сдвигающих сил происходит все большая ориентация частиц в направлении течения. С повышением скорости также уменьшается взаимодействие между частицами. Отмеченные явления проходят в материале так быстро, что их нельзя проследить во времени в обычных измерительных приборах.

Степенной закон получил широкое распространение для выражения течения различных неньютоновских пищевых материалов: томатных концентратов, сахарных растворов, абрикосового пюре, хлебопекарного теста, конфетных масс и других материалов. Однако уравнение Оствальда-де-Вилла имеет ряд недостатков: отсутствие физического смысла формулы при предельных значениях скорости сдвига ($\dot{\gamma} = 0$ и $\dot{\gamma} = \infty$); при линейной аппроксимации в логарифмических координатах сильно нелинейных кривых течения в значения констант вносятся значительные погрешности, что снижает точность реологических расчетов.

В дисперсных системах в зависимости от концентрации, а также величины нагрузки может возникнуть течение, которое покажет отклонение от напряженного состояния. При значениях напряжения, меньших предельного, дисперсная система ведет себя как твердое тело и упруго деформируется. Если напряжение, действующее на систему, превышает предельное, то наступает пластическое течение. Для описания течения пластических материалов предложены следующие уравнения:

Гершеля-Балкли

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (1.6)$$

Бингама

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma} + C\dot{\gamma}^2 \quad (1.7)$$

Кэссона

$$\tau = (a\sqrt{\dot{\gamma}} + \sqrt{b})^2 \quad (1.8)$$

где τ – напряжение сдвига,

$\dot{\gamma}$ – скорость сдвига,

K, n, a, b, C, τ_0 – коэффициенты.

Идеально пластическим называется такое течение, при котором после превышения границы течения (предела текучести) наблюдается прямая пропорциональность между скоростью и напряжением сдвига. Физическое поведение таких материалов объясняется характером их структуры, которая предотвращает движение при напряжениях, меньших предела текучести. При $\tau > \tau_0$ структура полностью разрушается, материал испытывает сдвиговое течение. Для характеристики этого вида течения Бингам, в соответствии с

рисунком 1.1, предложил уравнение Бингама, в котором τ_0 - предельное напряжение сдвига (предел текучести), Па; $\mu_{пл}$ - пластическая вязкость, Па с.

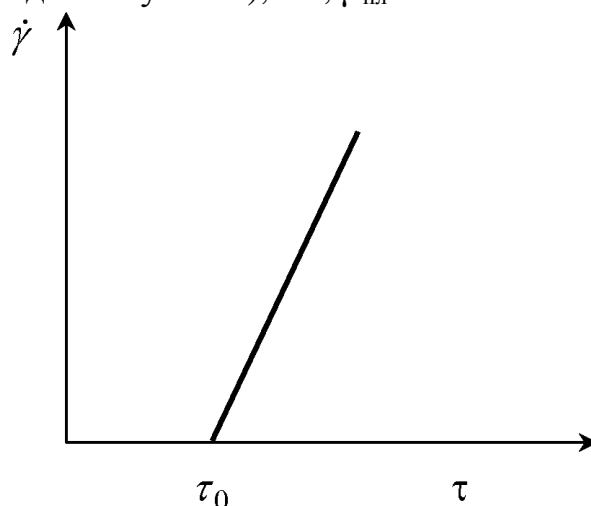


Рисунок 1.1 - Кривая течения по Бингаму

Несмотря на то, что поведение реальных материалов отклоняется от свойств, соответствующих модели Бингама, это отклонение настолько мало, что модель можно использовать при расчете процессов течения некоторых пищевых масс.

Кривые течения некоторых пищевых материалов описываются уравнением Гершеля-Балкли, состоящим из предельного напряжения сдвига и степенного закона. Пластическое течение, при котором наблюдается непропорциональная зависимость между скоростью сдвига и напряжением, называется неидеально пластическим. При достижении предела текучести структура разрушается не сразу, а постепенно, по мере увеличения градиента скорости. Кэссон вывел для подобного рода течения уравнение 1.8, в котором τ_k - предельное напряжение по Кэссону, Па; μ_k - пластическая вязкость по Кэссону, Па-с. Для некоторых пластических материалов было выяснено, что уравнение Кэссона с экспонентой 1/2 не согласуется с полученными на практике результатами. Поэтому для расчетов приходится подставлять экспоненты, равные от 1/3 до 2/3 (экспонента уравнения Бингама равна 1).

Кэссон предполагал, что за счет сил взаимодействия между частицами дисперсной фазы образуются длинные цепи в виде нитей, которые при малых скоростях сдвига движутся как единое целое. По мере увеличения скорости происходит разрыв нитей на мелкие части, а при очень высоких скоростях сдвига они полностью разрушаются и вязкость зависит только от взаимодействия между отдельными частицами.

Если изменения вязкости связаны не только со скоростью, но и со временем, то говорят о тиксотропии, антитиксотропии или реопексии. Условием этого является переход гель-золь.

Материал считается тиксотропным, когда вязкость его является функцией времени, причем предполагается, что структура после определенного времени покоя возвращается к первоначальному состоянию.

Время тиксотропного разрушения, так же как и восстановления, для различных структур изменяется в очень широких пределах. Тиксотропия может быть определена по наличию петли гистерезиса на кривой течения при проведении деформирования в режиме увеличения и уменьшения скорости сдвига. На рисунке 1.2, показана одна из разновидностей петли гистерезиса, построенной по результатам одного эксперимента, в течение которого скорость сдвига постоянно растет от нуля до максимального значения, а затем немедленно снижается до нуля (на рисунке 1.2 показано стрелкой). Следует отметить, что для одного и того же материала вид петли будет разным при различном времени испытания.

В работе [19] предложено описывать тиксотропию по величине площади гистерезиса, образованной прямой (\uparrow) и обратной (\downarrow) кривыми течения в ротационном вискозиметре. Такой подход дает качественную характеристику тиксотропных свойств систем.

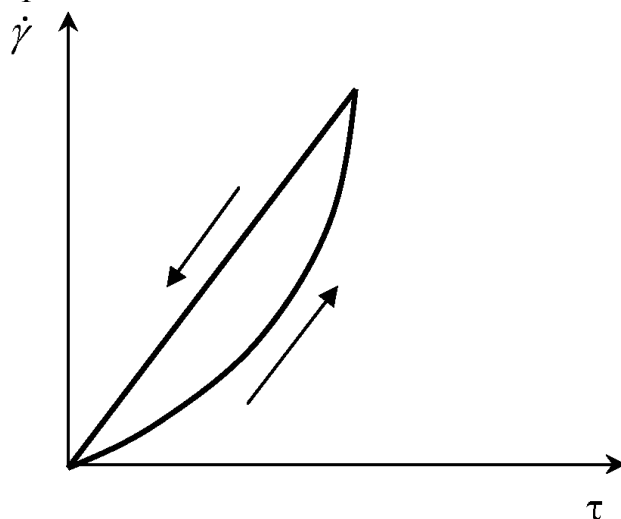


Рисунок 1.2- Кривая течения с петлей гистерезиса

Результаты сравнения моделей экспериментальным данным показывают примерно одинаковую точность описания разных по физико-химической природе систем одним и тем же реологическим уравнением. Это связано с тем, что можно выбрать подходящее уравнение не задумываясь о реальном механизме течения. В конечном счете, реологические модели являются эмпирическими или полуэмпирическими приближениями, описывающие кривые течения в определенном интервале скоростей сдвига. Такое положение дел вполне приемлемо для инженерных приложений, но его нельзя считать нормальным для фундаментальной науки. В связи с этим необходимо найти удовлетворительную количественную теорию, связывающую реологические свойства жидкостей с параметрами их структуры.

1.4 Свойства растворов и пленок крахмала

Крахмал, являясь природным полисахаридом, имеет ряд уникальных свойств и особенностей, к числу которых относятся:

- ежегодная возобновляемость и неиссякаемость сырьевых ресурсов для его получения (картофель, кукуруза, рожь, пшеница, маниока, горох и др.), что выгодно отличает его от целлюлозы, выделяемой из древесины, минимальный срок созревания которой даже для быстрорастущей древесины составляет 18-20 лет;
- легкая изменяемость и придание новых практически ценных свойств путем химического, бактериологического или комбинационного воздействия;
- возможность осуществления с крахмалом всех превращений, известных из химии низкомолекулярных соединений;
- возможность создания на основе крахмала или в сочетании с синтетическими полимерами новых биоразлагаемых материалов;
- нетоксичность и удобство работы с крахмалом как с полимером [12].

Крахмал представляет собой смесь двух полимеров - амилозы и амилопектина. Амилоза - это длинные неразветвленные цепи, содержащие от 100 до 2000 α -D-глюкопиранозных остатков, соединенных α -(1-4)-глюкозидными связями. Кислородный мостик α -(1-4)-глюкозидной связи возникает в результате взаимодействия гликозидного гидроксила первого атома углерода одной молекулы α -D-глюкопиранозны и спиртового гидроксила при четвертом атоме углерода другой. Молекулярная масса амилозы в зависимости от происхождения крахмала колеблется в пределах 10^5 - 10^6 . Амилоза имеет спиралевидное строение. Каждый виток спирали состоит из шести последовательных α -D-глюкопиранозных остатков. Амилопектин состоит из множества коротких и разветвленных полиглюкозидных цепочек, каждая из которых в среднем содержит 17-6 остатков α -D-глюкопиранозны. В пределах каждой короткой цепи глюкозные остатки соединены α -(1-4)-глюкозидными связями. Друг с другом цепи соединяются посредством α -(1-6)-глюкозидных связей, которые составляют около 5% от общего количества гликозидных связей амилопектина. Образуется данная связь за счет присоединения гидроксильного атома кислорода, расположенного при углероде в шестом положении α -D-глюкопиранозны одной цепи, к первому углероду глюкозного остатка другой. В зависимости от происхождения крахмала молекулярная масса амилопектина колеблется в пределах 10^7 - 10^8 [20, 21, 22]. Обычно крахмал содержит всегда от 10 до 20% воды.

Целые крахмальные зерна нерастворимы в воде при обыкновенной температуре. Крахмал не растворяется также в спирте, эфире, сероуглероде, хлороформе, бензоле; частично, а иногда полностью растворяется в щелочах и растворах некоторых солей (хлорид кальция, соли цинка и магния и др.).

Крахмал, высушенный при температуре 100 - 110°C, очень гигроскопичен. Крахмальные зерна картофельного крахмала при температуре 17 - 20°C поглощают из воздуха 10,3% воды при относительной влажности окружающего воздуха 75% и 20,9% воды при относительной влажности

воздуха 100%. Поэтому товарный сухой картофельный крахмал выпускается влажностью 20%, кукурузный и пшеничный - 13%.

Набухание зерен крахмала в воде при повышении температуры с образованием вязкого коллоидного раствора является одним из наиболее важных свойств крахмала, характеризующее его как гидрофильный высокополимер. Около 6% воды в сухом крахмале связано по первичным гидроксилам водородной связью. При набухании вода проникает в макромолекулы, разрушает водородные связи и увеличивает объем зерен крахмала.

В процессе нагревания структура суспензированных в воде крахмальных зерен изменяется. Вначале при медленном поглощении воды происходит ограниченное набухание зерен и повышения вязкости суспензии не наблюдается. Крахмальные зерна сохраняют свой внешний вид и двойное лучепреломление. При охлаждении суспензии и высушивании крахмальных зерен каких – либо изменений в них не обнаруживается.

При повышении температуры крахмальной суспензии с 55 до 65° С начинается вторая фаза набухания. Крахмальные зерна увеличиваются в объеме в несколько раз, поглощая большое количество воды и теряя структуру и способность к двойному лучепреломлению. Более крупные зерна всех видов крахмала набухают быстрее и клейстеризуются легче, чем мелкие. Во второй фазе набухания быстро увеличивается вязкость крахмальной суспензии.

Некоторая часть крахмала переходит в раствор, что можно обнаружить реакцией с разбавленным раствором йода в осветленной тем или иным способом жидкости.

При дальнейшем нагревании суспензии наступает третья стадия набухания крахмальных зерен, когда они разрываются или прекращают увеличиваться в объеме и принимают вид бесформенных мешочков, из которых выщелочена более растворимая часть.

Охлаждение полученного коллоидного раствора даже с небольшим содержанием крахмала приводит к образованию прочного геля вследствие заполнения всего объема набухшими частицами крахмальных зерен. Этот процесс называется клейстеризацией.

Температура, при которой происходит образование крахмального геля, варьируется от 55°С до 70°С в зависимости от условий получения крахмального раствора, а также источника крахмала, от которого зависит содержание амилозного компонента в крахмале [23].

Набухание крахмальных зерен можно вызвать не только нагреванием суспензии, но и действием на нее растворов щелочей и солей некоторых металлов при комнатной температуре. Возможно регулирование скорости набухания крахмальных суспензий изменением концентрации действующих реагентов, что представляет некоторые удобства при микроскопическом исследовании процесса набухания крахмала, а также при различных его модификациях [20].

Крахмальные зерна, подвергавшиеся обработке кислотами, не способны к набуханию. При последующей обработке горячей водой такие зерна распадаются и крахмал переходит в раствор. В процессе растворения макромолекулы крахмала распадаются на фрагменты меньшего размера, уже неспособные образовывать огромные структурные решетки, характерные для набухших крахмальных зерен.

Кипячением или механической обработкой, например измельчением в гомогенизаторе разбавленного крахмального клейстера, состоящего в основном из набухших зерен, можно сделать клейстер более жидким. Прочность концентрированных гелей зависит от степени переплетения крахмальных молекул.

Крахмал является аморфно-кристаллическим полимером. Амилоза и разветвленные участки амилопектина образуют аморфные области, в то время как участки амилопектина, характеризующиеся меньшими точками ветвления, образуют кристаллические области в гранулах крахмала. Аморфная часть гранул образует непрерывную фазу и включает кристаллические образования крахмала типа ламелей. Чем больше содержание амилопектина в природном крахмале, тем больше степень кристалличности крахмала.

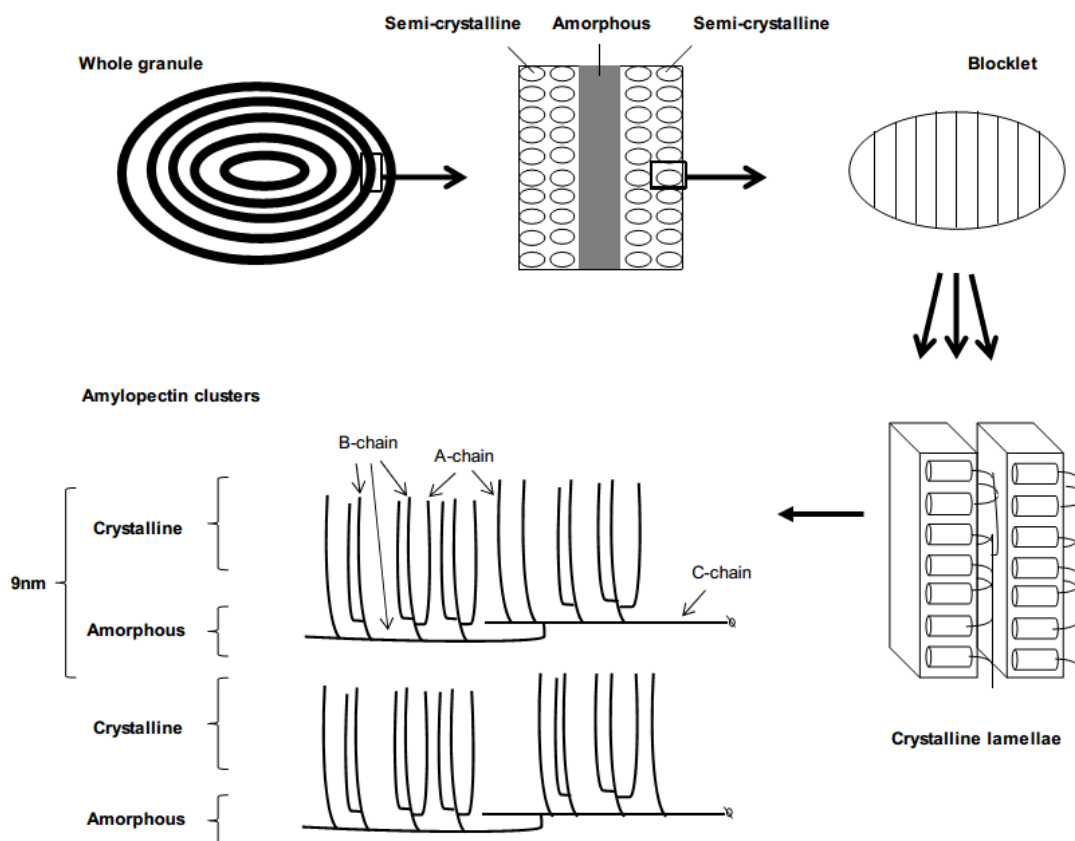


Рисунок 1.3 - Схематичная иллюстрация строения гранул крахмала [24]

Содержание амилозы и амилопектина зависит от происхождения и возраста крахмала. В среднем крахмал содержит от 20-25% амилозы и 75-80% амилопектина.

Таблица 1.2 Содержание амилозы в различных видах крахмала [24]

Источник крахмала	Содержание амилозы, %
Зерновые	28
Маниока	17
Пшеница	26
Сладкий картофель	18
Саго	26
Маранта	21
Картофель	20

Физико-механические свойства пленок на основе крахмала зависят от соотношения аморфной и кристаллической областей. Например, природный крахмал с высоким содержанием амилопектина характеризуется большей степенью аморфности, в то время как крахмальные пленки с низким содержанием амилопектина характеризуются большей кристалличностью. Это объясняется эффектом ретроградации, который происходит в крахмале после гелеобразования, при переходе от аморфного состояния к кристаллическому. При старении молекулы крахмала перегруппировываются и образуют более упорядоченную структуру. При ретроградации постепенно происходит агрегирование части крахмала, сопровождающееся образованием нерастворимого микрокристаллического осадка. Агрегация крахмала делает его недоступным для воздействия ферментов, даже если агрегаты остаются растворенными, т. е. не осажденными.

Замораживание водных растворов крахмала способствует ускорению процесса ретроградации. Методом замораживания можно вызвать ретроградацию даже стабильных крахмальных растворов. Необходимо заметить, что растворы некоторых препаратов амилопектина также способны к ретроградации. Легко ретроградирует крахмал, осажденный спиртом и вновь растворенный. Процесс ретроградации может быть задержан удалением части влаги или с помощью реагентов, вызывающих набухание крахмальных зерен.

Учитывая все вышеизложенное, учеными изучается как влияние свойств раствора на характер реологических кривых крахмала, так и влияние состава и строения крахмальных пленок.

На характер реологических кривых влияют такие факторы как: содержание амилозы в крахмале, источник крахмала, характер массораспределения частиц крахмала, содержание минеральных добавок и pH раствора, температура желатинизации [25].

На механические и барьерные свойства влияют все изложенные выше факторы, а также, влажность окружающей среды, наличие пластификатора и иных добавок, условия формования и сушки пленок [26].

1.6 Свойства растворов и пленок альгината натрия

Альгинат натрия широко используется в пищевой промышленности. Альгинат натрия представляет собой водорастворимую соль альгиновой

кислоты, встречающейся в природе во всех вида бурых водорослей. Он содержит смесь двух уроновых кислот, (1-4) -связанной β -D-маннуроновой кислоты (M) и (1-4) -связанной α -L-гулууроновой кислоты (G). Он состоит из гомополимерных блоков MM или GG, и блоки с альтернативной последовательности блоков MG. Альгинат натрия обладает уникальным свойством сшивания в присутствии многовалентных катионов, таких как ионов кальция, магния, марганца, алюминия, или железа (гелеобразующие агенты) в водной среде. В результате сшивки в основном GG блоков формируется нерастворимый альгинат кальция.

Альгинат натрия обладает высокими пленкообразующими способностями из-за его уникальных коллоидных свойств, которые включают загущение, образование суспензий, стабилизацию эмульсий и гелеобразование [27].

Положительные свойства, присущие пленкам альгината натрия, включают в себя сохранение влаги, снижение усадки и улучшение текстуры продукта, сохранение сочности, цвета и запаха продуктов. Съедобные пленки полученные из альгината натрия прочные: из 2-4% раствора альгината натрия получают пленки прочностью 80-120 МПа, однако такие пленки обладают плохой водостойкостью из-за их гидрофильность [28].

1.7 Свойства растворов и пленок агар-агара

В агар-агар относится к классу полисахаридов и встречается в природе в клеточных стенках водорослей *agarophytes*, вероятно, существующие в виде его кальциевой соли или смеси солей кальция и магния. Агар-агар представляет собой сложную смесь полисахаридов, составленных из двух основных фракций – агарозной - нейтральный полимер, и агаропектиновой - заряженный, сульфатированный полимер (рисунок 1.4).

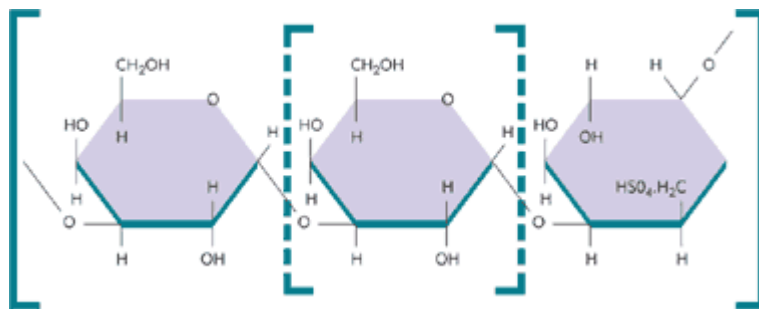


Рисунок 1.4 – Строение агар-агара

Агароза, которая является желирующей фракцией, представляет собой нейтральную линейную молекулу и по существу свободна от сульфатов, и состоит из повторяющихся цепочек альтернативных единиц β -1,3-связанных-D-галактозы и α -1,4-связанных 3,6-ангидро-L -галактозы. Агаропектин, не желирующая фракция, является сульфатированным полисахаридом (3% до 10% сульфата), состоящим из агарозы с различным процентным соотношением сульфата эфира D-глюкуроновой кислоты и небольших количеств пировиноградной кислоты. Соотношение этих двух полимеров

варьирует в зависимости от вида водорослей. Агароза обычно представляет по крайней мере две трети природного агар-агара.

Агар-агар нерастворим в холодной воде, но он сильно набухает, поглощая воды в двадцать раз больше собственного веса. Он легко растворяется в кипящей воде и образует твердые гели при таких низких концентрациях, как 0,50%. Порошок сухого агар-агара растворим в воде и других растворителях, при температурах между 95° и 100°

Гели агар-агара имеют двойную спиральную структуру. Двойные спирали из агарозы агрегируют для формирования трехмерной каркасной структуры, которая удерживает молекулы воды в пустотах каркаса. Двойная спираль образуется за счет трех экваториальных атомов водорода на 3,6-ангидро-L-галактозных остатках, которые ограничивают молекулу и образуют спираль за счет водородных связей. Взаимодействие различных спиралей приводит к образованию геля. Образующийся таким образом гель является термообратимым.

Гели агар-агара могут быть образованы из очень разбавленных растворов, содержащих 0,5% до 1,0% агар-агара. Эти гели жесткие, ломкие, имеют хорошо определенную форму. Более того, они четко демонстрируют интересное явление синерезиса (спонтанное экструзии воды через поверхность геля) и гистерезиса (различные температуры плавления геля и гелеобразования). 1,5% раствор агар-агара образует гель при охлаждении до примерно 32° до 45° С, но он не плавится ниже 85° С. Этот интервал гистерезиса является особым свойством агар-агара, который находит широкое применение в пищевой промышленности. Прочность гелей в агар-агар зависит от концентрации, времени, pH и содержание сахара. pH заметно влияет на прочность геля из агар-агара; при уменьшении pH прочность геля ослабевает. Повышение уровня сахара делает гели более твердыми, но с менее сплоченной структурой.

Агар-агар слегка отрицательно заряжен. Его стабильность зависит от двух факторов: гидратации и электрического заряда. Удаление обоих факторов приводит к флокуляции агар-агара. Продолжительное воздействие высоких температур может привести к разрушению структуры агар-агара, что приводит к снижению прочности геля после охлаждения. Эффект ускоряется при уменьшении pH.

Гели агар-агара являются благодатной средой для бактерий и/или плесени и соответствующие меры предосторожности должны быть приняты, чтобы избежать роста микроорганизмов. Именно это свойство ограничивает применения агар-агара для получения пищевых пленок. Помимо биологической активности, агар-агар не используется широко из-за старения пленок. Оба фотодеградация и колебания температуры окружающей среды и влажности изменяют степень кристалличности агар-агара, что приводит к образованию микротрещин и полимерной хрупкости [29]. Однако, немногочисленные исследования [30] сообщают о получении пленки агара-агара из раствора концентрацией 4% с прочностью 50,6 МПа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и реагенты

Полимеры

1. Альгинат натрия (АН) (содержание влаги мас. 13%)
2. Крахмал кукурузный (КК) (содержание влаги мас. 11%)
3. Агар-агар (АА) (содержание влаги мас. 8%)

Использованные полимеры КК и АН были любезно предоставлены факультетом биологии и экологической инженерии Чжэцзянского Шужен университета Китайской народной республики.

Пластификаторы

1. Глицерин (чда, ГОСТ 6259-75)

Непленкообразующие добавки

1. Сахароза (чда, ГОСТ 5833-75)

Растворители:

1. Дистиллированная вода

Вспомогательные вещества

1. Йод кристаллический I_2 (хч, ГОСТ 4259-64)
2. Йодид калия (хч, ГОСТ 4232-74)
3. Гидросульфат натрия $NaHSO_4$, безводный (чда, ГОСТ 6053-77)
4. Кальция хлорид $CaCl_2$, безводный (чда, ТУ 6-09-4711-81)

2.2 Методики приготовления формовочных растворов

Методики приготовления растворов полимеров были подобраны с учетом таких индивидуальных особенностей как способность к образованию устойчивой суспензии на стадии диспергирования полимера в воде, растворимость в воде, вязкость образующегося раствора, поведение при нагревании и охлаждении раствора и др.

2.2.1 Растворы кукурузного крахмала

Для приготовления 8%-ного раствора КК в колбу на 100 см³ наливали 60 см³ дистиллированной воды при температуре окружающей среды, вносили навеску полимера (8 г) при постоянном перемешивании, и диспергировали полимер в воде в течение нескольких мин до получения однородной суспензии, после чего к полученной суспензии приливали оставшуюся часть воды (32 см³). Равномерного распределения порошка КК в дисперсионной среде добивались перемешиванием на верхнеприводной мешалке IkaRW 20 digital при скорости вращения 150-200 об/мин в течении 15 мин. К готовой суспензии добавляли необходимое количество глицерина (от 0,15 до 5 см³) и перемешивали еще 5 мин. Далее КК заваривали при температуре 90°C при постоянном перемешивании (стадия желатинирования) в течение 25 мин. Температуру образующегося раствора поддерживали постоянной при помощи термостата JulaboF12, обеспечивающего стабильность температуры

0,03°C. Полученный раствор был однородным, прозрачным с легкой опалесценцией, не содержал нерастворенных частиц. Аналогичным способом были приготовлены растворы с концентрацией КК 4, 5, 6 и 10% (мас. %). При охлаждении сперва в растворе образовывались агломераты из частиц полимера в виде комков студня, которые по мере хранения раствора объединялись и образовывали гель. При хранении геля более 2 суток наблюдался синерезис геля

2.2.2 Растворы альгината натрия

Поскольку АН лучше, чем КК растворим в воде, его растворы с концентрацией 2, 3, 4 и 5% (мас. %) готовили при температуре окружающей среды. Навеску АН добавляли при перемешивании к отмеренному количеству дистиллированной воды. Порошок всыпали непосредственно в воронку, образующуюся при перемешивании воды на скорости 120 об/мин с помощью верхнеприводной мешалки IkaRW 20 digital. Раствор готовили в течении 45 мин при постоянном перемешивании при скорости 150-200 об/мин. Глицерин в количестве 1 см³ на 100 г раствора, добавляли в раствор после первых 15 мин перемешивания. Перемешивание продолжали до образования гомогенного раствора. Готовый раствор при необходимости обезвоздушивали за счет вакуумирования при помощи водоструйного насоса. Полученный раствор был прозрачным, без нерастворенных частиц. При хранении растворы не подвергались видимым изменениям и гелеобразованию.

2.2.3 Растворы агар-агара

Для приготовления растворов АА с концентрацией 3, 4, 5, 6 и 8% (мас. %) соответствующую навеску полимера добавляли к 30 см³ дистиллированной воды, а затем при постоянном перемешивании при помощи механической мешалки IkaRW 20 digital при скорости 120 об/мин добавляли оставшееся количество растворителя. Затем к полученной суспензии добавляли 1 см³ глицерина. Колбу помещали в термостат JulaboF12 и нагревали до температуры 95°C. Термостатировали раствор при этой температуре в течение 30 мин при средней скорости перемешивания 150-200 об/мин. Образующийся раствор был прозрачным, окрашенным в светло-коричневый цвет без нерастворенных частиц. При охлаждении раствор быстро загустевал, образуя твердый гель, который не подвергался процессу синерезиса при хранении 2-3 суток.

2.2.4 Бикомпонентные растворы на основе кукурузного крахмала и альгината натрия

Для приготовления 8%-ных бикомпонентных растворов брали 7,2 г, 6,4 г, 5,6 г, 4,8 г, 4 г КК и соответственно и 0,8 г, 1,6 г, 2,4 г, 3,2 г, 4 г АН, что обеспечивало соотношение полимеров в растворе КК:АН = 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 и 50:50 (масс.) соответственно. Растворы готовили в колбах на 100 см³. Навеску КК вносили в 60 см³ дистиллированной воды при

постоянном перемешивании и продолжали перемешивание в течении 5 мин с помощью механической мешалки IkaRW 20 digital при скорости 120 об/мин. Затем, не прекращая перемешивания, к полученной суспензии добавляли навеску АН и приливали оставшуюся часть воды (32 см³), а также добавляли необходимое количество глицерина (от 0,15 до 5 см³), перемешивали в течение 10 мин до равномерного распределения компонентов и последующего растворения АН. Далее колбу помещали в термостат JulaboF12 и нагревали до температуры 90°C. Температуру раствора поддерживали в течение 30 мин при постоянном перемешивании 150-200 об/мин. Готовый раствор при необходимости обезвоздушивали за счет вакуумирования при помощи водоструйного насоса. Образовавшийся раствор был однородным, прозрачным с легкой опалесценцией, не содержал нерастворенных частиц. Растворы, содержащие КК менее 80% при охлаждении не подвергались видимым изменениям, в то время как другие растворы при охлаждении через стадию образования агломератов частиц были подвержены гелеобразованию.

2.2.5 Бикомпонентные растворы на основе кукурузного крахмала и агар-агара

Для приготовления 8%-ных бикомпонентных растворов брали 7,6 г, 7,2 г, 6,4 г, 5,6 г, 4,8 г, КК и соответственно и 0,4 г, 0,8 г, 1,6 г, 2,4 г, 3,2 г, 4 г АА, что обеспечивало соотношение полимеров в растворе КК:АН = 95:5, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 (мас.) соответственно. В данном случае проводили совместное диспергирование полимеров в дистиллированной воде с последующей заваркой (желатинированием)¹ раствора. Для этого в колбу на 100 см³ вливали 60 см³ дистиллированной воды, далее в колбу при постоянном перемешивании вносили навески КК и АА, а также 1 мл глицерина. Затем приливали оставшиеся 32 см³ воды и перемешивали в течении 15 мин с помощью механической мешалки IkaRW 20 digital при скорости 120 об/мин до равномерного распределения компонентов в суспензии. После этого колбу помещали в термостат JulaboF12 и заваривали КК и АА при температуре 95°C. Температуру раствора поддерживали в течение 30 мин при постоянном перемешивании 150-200 об/мин. Полученный раствор был однородным, прозрачным с легкой опалесценцией, не содержал нерастворенных частиц. По мере увеличения содержания АА окраска раствора изменялась от бесцветной до свето-коричневой. При охлаждении растворы образовывали твердые гели.

¹ Стадия желатинирования является важным моментом в процессе приготовления растворов КК. При этом предполагается, что она включает несколько этапов: диффузия воды в гранулу крахмала, поглощение воды аморфными областями и гидратация, радиальное набухание гранул, потеря оптического двулучепреломления, поглощение тепла, потеря кристаллической упорядоченности из-за раскручивания и распад двойной спирали в кристаллических областях, выделение амилозы.

2.2.6 Растворы, содержащие непленкообразующие добавки

Для изучения влияния непленкообразующих добавок на свойства пленок были приготовлены 8%-е растворы как индивидуальных полимеров, например, растворы, содержащие только КК в качестве пленкообразующего полимера, так и бикомпонентные растворы, содержащие КК и АН при отношении полимеров 80:20 и 60:40. Все растворы готовили аналогично описанным выше методикам. В качестве непленкообразующей добавки использовали сахарозу, которую добавляли в количестве от 0,5 до 5 г на 100 г раствора одновременно с глицерином. Для этих растворов количество глицерина было фиксировано: 1 см³ на 100 г раствора.

2.3 Методики приготовления растворов и гелей для оценки реологических свойств

Для оценки реологических свойств были приготовлены растворы КК, с общей концентрацией по полимеру 5, 6 и 8% (мас. %), 10%; АН – 2, 3 и 4% (мас. %), 5%; АА – 3, 4, 5, и 6% (мас. %); а также бикомпонентные растворы с общей концентрацией по полимеру 8%, состава КК:АН = 99,5:0,5; 99:1; 98:2; 95:5; 90:10; 80:20; 70:30; 60:40; 50:50; КК:АА 98:2; 95:5; 90:10; 80:20; 70:30. Все растворы были приготовлены аналогично вышеописанным методикам без добавления глицерина. Раствор, оставший после проведения реологических измерений, хранился в колбе с притертой пробкой при температуре окружающей среды в течение суток. За это время происходил процесс гелеобразования раствора без видимых признаков синерезиса. Далее проводилась оценка реологического поведения образовавшегося геля.

2.4 Формование пленок

2.4.1 Основная методика

Пленки были сформованы из растворов методом полива на стеклянную поверхность с последующим распределением раствора по поверхности с помощью специального приспособления – «скребка», имеющего зазор, позволяющий равномерно распределить раствор по поверхности стекла для достижения однородной толщины формирующейся пленки. Перед нанесением раствора стеклянную подложку специально подготавливали: тщательно мыли и высушивали. Готовый раствор наносили на поверхность подложки в виде тонкой полосы, а затем формовали пленку с помощью скребка с зазором 1 мм. При формовании пленки фиксировали температуру раствора непосредственно перед его поливом на подложку, в отдельных случаях подложку (стекло) также предварительно нагревали. В дальнейшем данная температура будет упоминаться как температура формования ($T_{\text{форм}}$) пленки. Свежесформованную пленку незамедлительно отправляли в сушильный шкаф, где выдерживали при строго определенных температуре ($T_{\text{сушки}}$) и времени ($\tau_{\text{сушки}}$). Параметры формования и сушки всех пленок, полученных в данной работе, были подобраны (см. таблица 2.1) с учетом литературных данных о температуре гелеобразования растворов взятых полимеров для обеспечения однородности формовочных растворов, а также толщины

получаемой пленки (чем меньше толщина пленки, тем меньше времени ей нужно для сушки). После сушки пленки извлекали из сушильного шкафа, охлаждали до комнатной температуры и снимали с подложки.

Таблица 2.1 - Условия формования пленок различного состава

Пленка	$T_{\text{форм}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{сушки}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{сушки}}, \text{мин}$
КК	70	60	30
АН	20	60	20
АА	80	60	30
КК/АН	60	60	30
КК/АА	80	60	30

Указанные параметры были изменены только при исследовании влияния температуры формования, а также условий сушки на механические свойства пленок.

2.4.2 Формование пленок при различных температурах

Для исследования влияния температуры формования на механические свойства пленок КК:АН по описанным выше методикам были приготовлены растворы, с соотношением КК:АН = 100:0; 90:10; 80:20 и 70:30. Все растворы содержали 8 г полимеров на 100 г раствора и 1 см³ глицерина. Готовые растворы извлекали из термостата и постепенно охлаждали до нужной температуры формования (от 70 до 30°C). На заранее приготовленные стеклянные подложки из каждого раствора по мере его охлаждения с помощью скребка с зазором 1 мм формовали по 5 пленок с температурами формования $T_{\text{форм}}$ соответственно 70, 60, 50, 40 и 30°C. Каждую пленку помещали в сушильный шкаф сразу после формования и сушили при 60°C в течении 30 мин.

2.4.3 Формование пленок при различных условиях сушки

Влияние условий сушки (температуры и времени) на механические свойства пленок было изучено на примере пленки КК:АН состава 80:20. Для этого было приготовлено 200 г 8% раствора КК:АН по предложенной ранее методике. Готовый раствор охлаждали до 60°C и далее на протяжении всего эксперимента поддерживали данную температуру формования постоянной, поместив колбу в термостат JulaboF12. Из приготовленного раствора формовали 7 пленок аналогично ранее приведенным методикам: на стеклянные подложки с использованием скребка на 1 мм. Четыре из семи полученных пленок помещали в сушильный шкаф и сушили при температуре 60°C в течение от 30 мин до 120 мин. Две другие полученные пленки были помещены во второй сушильный шкаф, нагретый до 100°C, и высушены в течение 20 и 40 мин соответственно. Последнюю из сформованных пленок сушили на воздухе при температуре окружающей среды в течении суток.

2.5 Изучение стабильности механических свойств пленок при хранении

Для эксперимента была сформована пленка из 8% раствора КК:АН = 80:20 по основной методике, приведенной выше. После снятия пленки с подложки она была разделена на три равные части. Для задания точки отсчета в тот же день были измерены механические свойства всех трех частей пленки, после чего пленки были оставлены на хранение в атмосфере различной влажности. Первая часть пленки хранилась на воздухе при температуре окружающей среды. В течение эксперимента средняя температура составляла $20,5^{\circ}\text{C}$, относительная влажность воздуха 30%. Вторая и третья части пленки были помещены в кондиционные условия при относительной влажности 52%. Для создания такой атмосферы был использован эксикатор, содержащий насыщенный раствор гидросульфата натрия. После 5 суток нахождения пленок в эксикаторе вторую часть пленки извлекали из эксикатора и хранили вместе с первой частью на воздухе, в то время как третья часть пленки находилась в эксикаторе на протяжении всего эксперимента. За изменением механических свойств всех частей пленки следили на протяжении 48 дней, фиксируя температуру и влажность окружающей среды.

2.6 Проведение реологических измерений.

2.6.1 Описание режима измерений

Реологические измерения проводились на ротационном реометре BrookfieldR/S (рисунок 2.1). Исходя из литературных данных о вязкости изучаемых систем для измерений была выбрана коаксиальная цилиндрическая система со следующими параметрами измерительной ячейки:

область допустимых значений скорости сдвига – $0,13 - 1290 \text{ c}^{-1}$

область допустимых значений напряжения сдвига – $11,4 - 1140 \text{ Па}$

область допустимых значений вязкости – $0,009 - 8800 \text{ Па}\cdot\text{с}$

объем заполнения – 17 мл.

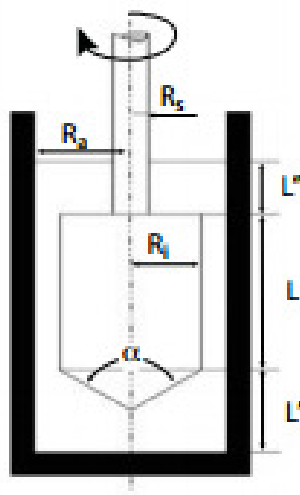


Рисунок 2.1 - Схема измерительной ячейки реометра BrookfieldR/S

Для измерений был использован режим контроля скорости сдвига в диапазоне $0,5 - 1000 \text{ с}^{-1}$. Такой режим работы максимально охватывает диапазон допустимых значений измерений, а также не уступает по воспроизводимости и точности методу измерения в режиме контроля напряжения сдвига.

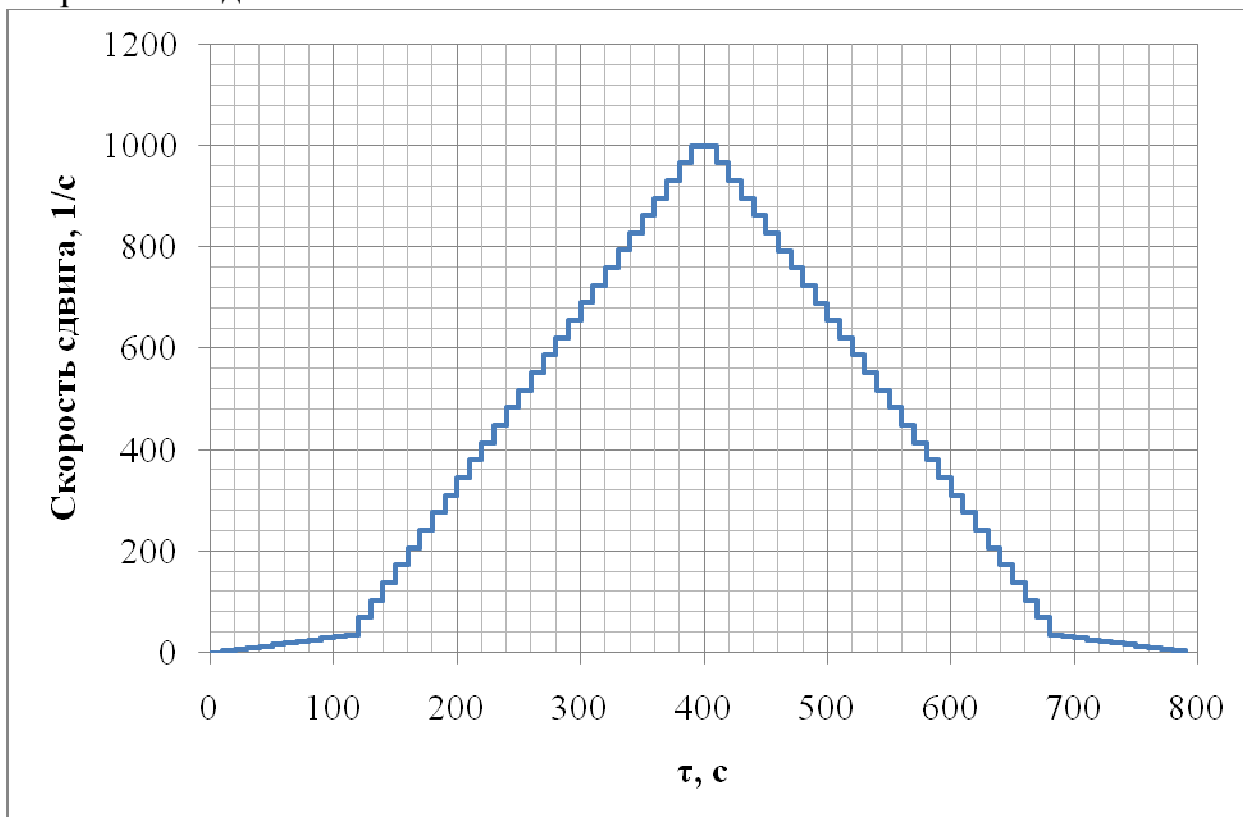


Рисунок 2.2 - Графическое представление режима реологических измерений

Для проведения измерений была создана программа, в которой увеличение скорости сдвига происходило ступенчато (рисунок 2.2). Принятый диапазон измерения скорости сдвига от $0,5$ до 1000 с^{-1} был разделен на 30 равных ступеней. Первая ступень была дополнительно разделена на 10 ступеней, чтобы осуществить более детальное измерение при низких скоростях сдвига. После достижения максимального значения в 1000 с^{-1} вращение измерительного цилиндра уменьшается обратно до $0,5 \text{ с}^{-1}$ по тем же ступеням. Такой подход к измерениям был сделан с целью обнаружения тиксотропных свойств у исследуемых растворов.

Ступенчатое увеличение скорости сдвига обладает рядом преимуществ перед простым градиентным увеличением скорости сдвига, поскольку позволяет строго фиксировать значение скорости сдвига. Измерение напряжения сдвига при каждой заданной скорости сдвига осуществляется в течении 10 с, после истечения которых записывается усредненное значение величины напряжения сдвига. Проведенные таким образом измерения оказались воспроизводимыми.

2.6.2 Порядок проведения измерения вязкости растворов

Свежеприготовленный раствор сразу же помещали в измерительную ячейку реометра, предварительно нагретую до 80°C. Измерения вязкости всех растворов проводили по мере охлаждения растворов в интервале 70 - 30°C с интервалом в 10°C. При каждой заданной температуре проводили не менее 2 измерений для проверки достоверности результатов.

2.6.3 Порядок проведения оценки реологического поведения гелей

Сформировавшиеся гели помещали в измерительную ячейку реометра стараясь максимально сохранить структуру геля. Измерения проводили при 30, 50 и 70°C. Поскольку при проведении измерений структура геля разрушалась, то измерения при каждой заданной температуре проводились последовательно до тех пор, пока показатели вязкости не переставали изменяться. После этого гель выгружали, мыли, вытирали ячейку и загружали следующий образец. При каждой температуре процедура измерений проводилась не менее двух раз.

2.7 Определение температуры плавления гелей

Температура плавления геля была определена для гелей состава КК:АН = 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 и 60:40 без добавления глицерина. Для этого свежий раствор заливался в вискозиметр Гепплера с падающим шариком. Шарик, изготовленный из железоникелевого сплава для измерения вязкости в пределах 200 – 4800 мПа·с помещался в раствор, охлажденный до температуры окружающей среды. Готовую измерительную систему оставляли на 12 ч для того чтобы гель полностью сформировался без признаков синерезиса. Готовую систему поворачивали на 180°, чтобы измерительный шарик располагался в верхней части вискозиметра. Визуально зафиксировав положение шарика миллиметровой бумагой вискозиметр подключали к термостату JulaboF12. Точную температуру определяли контрольным стеклянным термометром. Начиная с 20°C гель нагревали с интервалом 3-4°C. При каждой заданной температуре проводилось термостатирование в течение 20 мин. Температура, при которой измерительный шарик свободно падал на дно вискозиметра, являлась температурой плавления геля.

2.8 Измерение механических свойств пленок

Механические свойства пленок (прочность на разрыв (F_{\max}) и относительное удлинение (ϵ)) измеряли с помощью разрывной машины Zwick/RoellZ 0.5 при температуре окружающей среды и 35% относительной влажности. Тестирование проводилось при следующих настройках прибора:

- расстояние между захватами – 20 мм
- преднагрузка на образец – 1 Н
- скорость преднагрузки – 10 мм/мин
- скорость испытания – 40 мм/мин

Перед испытанием из пленки вручную вырезали образцы в продольном и поперечном направлениях. Толщину образцов измеряли микрометром в нескольких точках и полученное значение усредняли. Пленки измерялись не менее 5 раз в каждом направлении.

2.9 Измерение влажности пленок

Определение влажности пленок проводились на анализаторе влажности АНrtoriusMA150 по потере массы пленки при нагревании. Для этого образец пленки массой 0,3-0,5 г. нарезался на кусочки примерно 5мм×5мм и равномерно нагревался до 105°C. Измерение влажности происходило до тех пор, пока масса образца не прекращала изменяться в течение 5 мин.

2.10 Определение влагопроницаемости пленок

Влагопроницаемость полученных образцов определяли в соответствии со стандартом ASTM E 96-95 [31]. Для измерений были изготовлены пленки, состава КК:АН = 100:0, 99:1, 98:2, 95:5, 90:10, 80:20 и 70:30 с 1 см³ глицерина на 100 г раствора. До начала измерений в течение 2 дней емкости для измерений (бюксы с диаметром 11 см) выдерживали в сушильном шкафу при температуре 120°C и доводили до постоянной массы (перед взвешиванием бюксы извлекали из сушильного шкафа и охлаждали в эксикаторе с прокаленным кальция хлоридом для предотвращения конденсации на них влаги воздуха), а полученные пленки предварительно конденционировали в эксикаторе, заполненном насыщенным раствором NaHSO₄ для создания относительной влажности воздуха 52%. Измерения проводили методом контроля потери массы бюкса в результате испарения воды через пленку. Для этого бюксы наполняли 50 см³ дистиллированной воды, а затем плотно закрепляли на них по периметру образцы пленок различного состава с помощью клея ПВА. Клею давали высохнуть в течении 30 мин, после чего готовые измерительные системы взвешивали с точностью до 4 знака. Площадь пленки, через которую осуществлялось испарение влаги составляла 380 см². Измерительные системы хранили на воздухе при температуре окружающей среды, избегая попадания прямых солнечных лучей. За изменением массы следили в течение 10 дней, проводя взвешивание каждые 12 ч. В течение всего времени измерений велся мониторинг изменения температуры и относительной влажности окружающей среды (средняя температура за период измерения составила 20,6°C, средняя относительная влажность воздуха – 30%).

2.11 Определение растворимости полученных пленок

2.11.1 Определение общей растворимости пленок в воде

Растворимость пленок состава КК:АН в холодной и горячей воде определяли по методике, используемой Фазилья [32]. Для исследования были выбраны бикомпонентные пленки состава КК:АН = 100:0, 99:1, 98:2, 95:5, 90:10, 80:20 и 70:30, полученных из растворов содержащих 1 см³ глицерина на 100 г раствора. Перед проведением испытаний все пленки были помещены

в эксикатор, наполненный прокаленным кальция хлоридом в течении двух дней для удаления влаги, содержащейся в пленках. Сухие образцы массой примерно 0,5-0,6 г разрезали на кусочки размером 5мм×5мм и взвешивали с точностью до 4-го знака на аналитических весах, затем количественно переносили в химическую колбу вместимостью 100 см³.

Для определения общей растворимости пленок было проведено три серии экспериментов: два в холодной и один в горячей воде.

Для первой серии опытов в химические колбы добавляли по 100 см³ холодной (около 20°C) дистиллированной воды, а затем при постоянном перемешивании проводили растворение пленок в течение 30 мин.

Во второй серии опытов также была использована холодная дистиллированная вода, однако растворение проводили 24 ч.

Для определения растворимости пленок в горячей воде в колбы приливали горячую воду (90-80°C), а затем кипятили на плитке в течение 30 мин при постоянном перемешивании.

После истечения времени растворения оставшийся осадок отфильтровывался на предварительно взвешенный фильтр средней плотности (плотности 80 г/м²) класса «красная лента». Затем фильтр сушили при температуре 105° С в течение 2-х ч. Сухой фильтр охлаждали в эксикаторе с хлоридом кальция, затем снова взвешивали. Растворимость определяли по разнице между массами взятой навески и полученного сухого осадка.

2.11.2 Определение растворимости крахмального компонента пленок

После определения общей растворимости пленки проводили измерение растворимости собственно крахмальной составляющей бикомпонентных пленок состава КК:АН = 100:0, 99:1, 98:2, 95:5, 90:10, 80:20 и 70:30, полученных из растворов, содержащих с 1 см³ глицерина на 100 г раствора.

Методика основана на взаимодействии крахмала с йодом в присутствии йодида калия. Продукт адсорбции окрашен в интенсивно-синий цвет. Длины волн, соответствующие максимуму светопоглощения, находятся в диапазоне 560...640 нм.

2.11.2.1 Подготовка реактивов

а) *Раствор йода в калий иодиде.* В фарфоровую чашку помещали 1 г кристаллического йода (хч), и 1,5 г калия йодида (хч), добавляли 10 см³ дистиллированной воды и растирали пестиком до полного растворения йода. Жидкость количественно переносили в склянку с пришлифованной пробкой, к которой затем добавляли 20 см³ дистиллированной воды.

б) *Стандартный раствор КК.* В колбу вместимостью 500 см³ помещали 0,25 г КК и 10 см³ дистиллированной воды, перемешивали и добавляли около 300 см³ теплой (40°C) воды. Затем колбу нагревали на водяной бане до 90°C, заваривали раствор в течение 20 мин, после чего охлаждали колбу под струей водопроводной воды. Готовый раствор количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводили

водой до метки и хорошо перемешивали. В 1 см³ приготовленного раствора содержится 0,5 мг КК.

2.11.2.2 Построение градуировочного графика

В 6 химических стаканов последовательно помещали 0, 2, 4, 6, 8 и 10 см³ стандартного раствора КК. Его объем в каждом стакане доводили дистиллированной водой до 10 см³ (соответственно добавляли 10, 8, 6, 4, 2 и 0 см³) и перемешивали. Полученные растворы содержали в 10 см³ соответственно 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мг крахмала. К каждому раствору добавляли 1,0 см³ раствора йода. На фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной 1 см измеряли оптическую плотность окрашенных в синий цвет растворов при длине волны от 400 до 650 нм через каждые 50 нм. По полученным результатам строили график в координатах «оптическая плотность раствора – длина волны, нм». По графику определяли длину волны, при которой наблюдается максимум светопоглощения (максимальное значение оптической плотности). При этой длине измеряли оптическую плотность оставшихся растворов. По полученным данным строили калибровочный график при оптимальной длине волны в координатах: «концентрация крахмала – оптическая плотность».

2.11.2.3 Ход определения содержания крахмала в пробе

К 10 см³ прозрачного фильтрата добавляли 1 см³ раствора йода. Измеряли оптическую плотность окрашенного в синий цвет раствора в кюветах с толщиной 1 см при оптимальной длине волны определенной ранее. По градуировочному графику находили содержание крахмала в анализируемом растворе.

2.12 Методы и формулы расчета

2.12.1 Теоретический расчет вязкости растворов

Расчет произведен исходя из предположения об аддитивном вкладе вязкости КК и АН в общую вязкость системы.

$$\eta_{\text{общ}} = \eta_{\text{КК}}(C_{\text{КК}}) + \eta_{\text{АН}}(C_{\text{АН}}) \quad (2.1)$$

где $\eta_{\text{общ}}$ – вязкость раствора КК:АН

$\eta_{\text{КК}}(C_{\text{КК}})$ – вклад КК в общую вязкость системы при концентрации $C_{\text{КК}}$ в растворе, Па·с.

$\eta_{\text{АН}}(C_{\text{АН}})$ – вклад АН в общую вязкость системы при концентрации $C_{\text{АН}}$ в растворе, Па·с.

Очевидно, что сумма $C_{\text{КК}}$ и $C_{\text{АН}}$ равна общей концентрации полимеров в растворе.

Вязкость КК и АН рассчитывали из экспериментально полученной зависимости вязкости чистых растворов от их концентраций.

Концентрацию КК и АН в растворе рассчитывали по следующим формулам:

$$C_{\text{КК}} = C_{\text{общ}} \cdot \omega_{\text{КК}} \quad (2.2)$$

$$C_{АН} = C_{общ} \cdot \omega_{АН} \quad (2.3)$$

где $C_{общ}$ – общая концентрация полимеров в растворе, %

$\omega_{КК}$ – содержание КК в смеси

$\omega_{АН}$ – содержание АН в смеси

2.12.2 Метод расчета энергии активации вязкого течения

Значение измеренной вязкости является мерой сопротивления жидкости течению. Для того, чтобы раствор подверглся течению, необходимо приложить определенную энергию для преодоления сопротивления и обеспечения движения молекул. Эта энергия известна как «энергия активации вязкого течения» (E_A) и может быть рассчитана с использованием уравнения Эйринга (2.4) [33]. Это уравнение объясняет физический смысл энергии активации вязкого течения, как энергии необходимой для молекулы чтобы преодолеть энергетический барьер и занять новое положение а растворе в окружении неподвижных молекул. Энергия неподвижных молекул коррелирует с коэффициентом Больцмана, следовательно, вязкость жидкости пропорциональна фактору E_a/RT (2.5).

$$\eta = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2.4)$$

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (2.5)$$

Для расчета энергии активации вязкого течения использовали зависимость логарифмической вязкости от величины обратной температуры. Если принять, что в узком температурном интервале, что коэффициент A является константой, то значение энергии активации вязкого течения можно рассчитать из величины наклона прямой в принятых координатах (рисунок 2.3).

$$E_a = b \cdot R \quad (2.6)$$

где b – наклон прямой, К

R – универсальная газовая постоянная.

Расчет энергии активации вязкого течения проводили при скоростях сдвига $3,63\text{с}^{-1}$, $36,3\text{с}^{-1}$ и 100с^{-1} . Для получения конечного результата значения усреднялись. Такую процедуру проводили потому, что при низких скоростях сдвига можно увидеть наибольшее влияние структуры раствора, однако с увеличением скорости сдвига данные становятся более воспроизводимыми и точными.

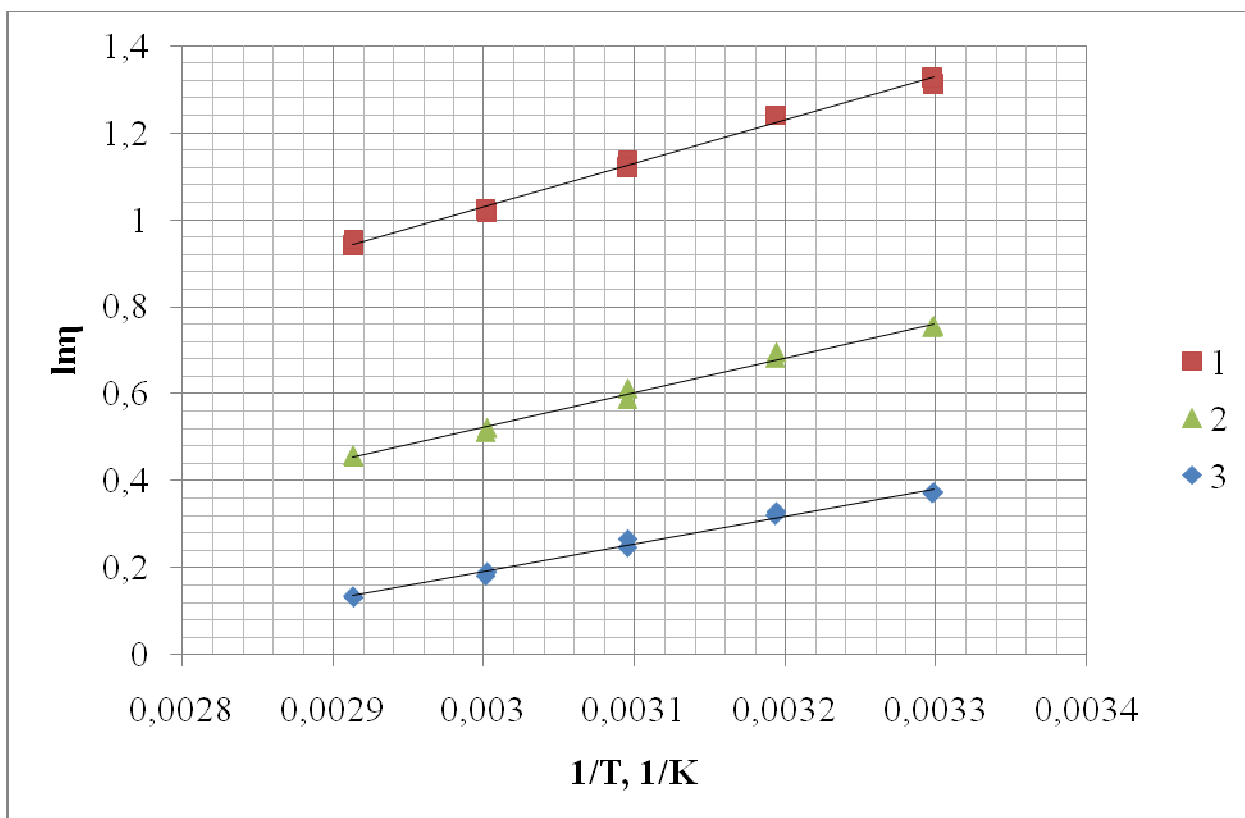


Рисунок 2.3 – Пример графической зависимости для расчета энергии активации для раствора состава КК:АН = 80:20 при различных скоростях сдвига, где: 1-3,63с⁻¹, 2-36,3с⁻¹, 3- 100с⁻¹

2.12.3 Реологические модели использованные для описания зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига

Для характеристики реологических свойств растворов были рассчитаны параметры реологических моделей, представленных в виде уравнений:

Оствальда-де-Вилла (степенной закон): $\tau = K\dot{\gamma}^n$ (2.7)

Гершеля-Балкли: $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ (2.8)

Бингама: $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma} + C\dot{\gamma}^2$ (2.9)

Кэссона: $\tau = (a\sqrt{\dot{\gamma}} + \sqrt{b})^2$ (2.10)

Все уравнения характеризуют зависимость τ – напряжения сдвига, Па от $\dot{\gamma}$ – скорости сдвига, с⁻¹. К, n, а и b являются константами, а τ_0 характеризует предельное напряжение сдвига.

Расчет был произведен с помощью программ MSExcel и Matematica.

2.12.4 Метод расчета влагопроницаемости пленок

Влагопроницаемость полученных пленок оценивали по следующей формуле:

$$WVP = \left[\frac{WVTR}{S(R_1 - R_2)} \right] \times d \quad (2.11)$$

где **WVP**-влагопроницаемость, г·Па⁻¹·с⁻¹·м⁻¹

WVTR - скорость влагопропускания, г/с

R₁ —относительная влажность в измерительной ячейке, %

R_2 — относительная влажность в окружающей среде, %

S-давление водяного пара при заданной температуре, Па

d- толщина пленки, м

Скорость влагопропускания WVTR оценивалась по наклону прямой в координатах Δm - τ , т.е. изменение массы измерительной системы со временем (рисунок 2.4). Влажность внутри измерительной ячейки была принята за 100%, а давление водяного пара находили из справочника [34] учитывая температуру воздуха окружающей среды.

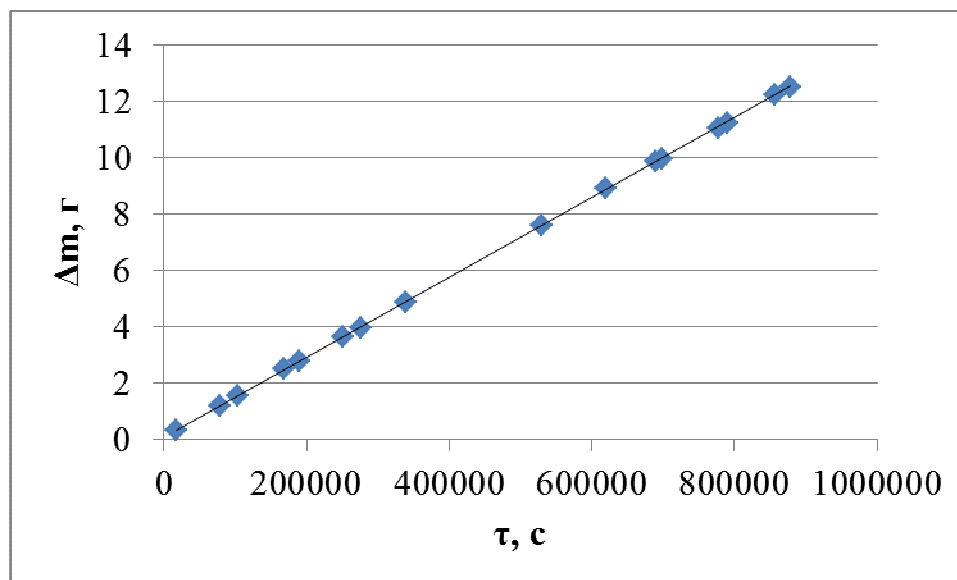


Рисунок 2.4 – График зависимости потери массы от времени для пленки КК

2.12.5 Расчет содержания пластификатора и непленкообразующих добавок в пленках

Учитывая условия сушки пленок, можно считать, что состав пленки отличается от состава раствора только изменением количества воды, поэтому полностью состав пленки можно описать следующим уравнением:

$$m(\text{пленки}) = m(\text{полимер}) + m(\text{глиц}) + m(\text{добав}) + W \quad (2.12)$$

где $m(\text{полимер})$ – масса полимеров, взятых для приготовления 100 г раствора

$m(\text{глиц})$ – масса глицерина, взятого для приготовления 100 г раствора

$m(\text{добав})$ – масса непленкообразующих добавок, взятых для приготовления 100 г раствора

W – влажность пленки, г

Влажность пленки рассматривается как количество воды, оставшееся в пленке после сушки, т.е. после испарения растворителя. Из данного уравнения можно рассчитать точное содержание любого компонента пленки, например, содержание глицерина:

$$\omega(\text{глиц}) = \frac{m(\text{глиц})}{m(\text{пленки})} \cdot 100\% = \frac{\rho(\text{глиц}) \cdot V(\text{глиц})}{m(\text{полимер}) + m(\text{глиц}) + m(\text{добав}) + W} \cdot 100\% \quad (2.13)$$

где $\rho(\text{глиц})$ – плотность глицерина, г/см³
 $V(\text{глиц})$ – объем глицерина, см³

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Реологические свойства растворов полисахаридов и композиций на их основе

3.1.1. Реологические свойства растворов кукурузного крахмала, альгината натрия и агар-агар

Реологическое поведение растворов индивидуальных компонентов, КК и АН, в исследованном интервале концентраций, позволяет отнести их к неньтоновским жидкостям, которые являются псевдопластичными, поскольку демонстрируют уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига (рисунок 3.1). Как следует из реограмм, то есть зависимостей вязкости от скорости сдвига, 8% раствор КК и 2% раствор АН имеют очень близкие значения вязкости при скоростях сдвига выше 300 с^{-1} , в то время как 10% КК и 3% АН растворы имеют близкие значения вязкости при очень низких значениях скорости сдвига.

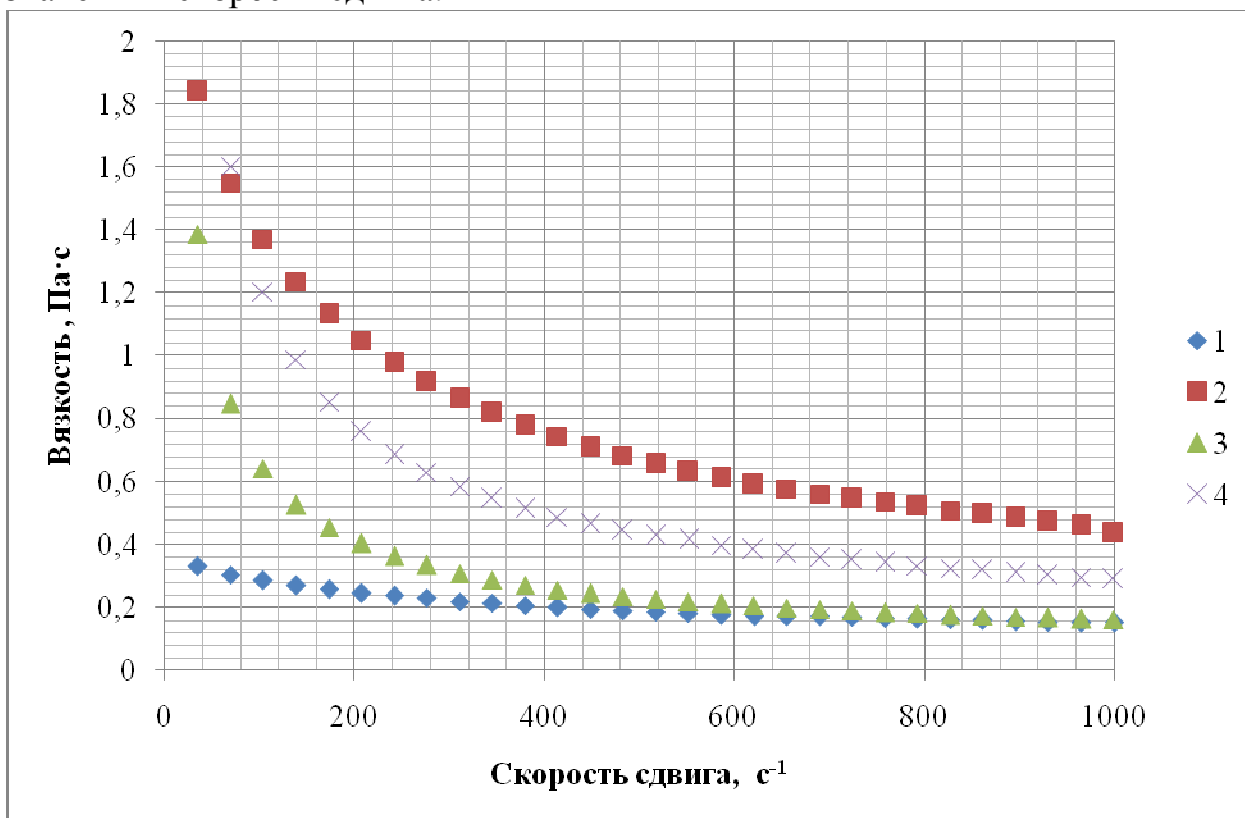


Рисунок 3.1 - Реограммы индивидуальных растворов полимеров при 343 К, где: 1- 8% КК, 2- 10% КК, 3-2% АН, 4-3% АН

Такие эквивязкие растворы (при 343 К и заданной скорости сдвига) представляют интерес с точки зрения оценки и сравнения пленкообразующей способности данных полимеров.

Экстраполируя установленную зависимость вязкости от концентрации для растворов АН на область более высоких концентраций, можно предположить, что увеличение концентрации полимера более 4 % приведет к резкому возрастанию вязкости, а, следовательно, сделает их непригодными для формирования пленок методом полива. Действительно, в условиях

эксперимента не удалось получить пленкообразующие растворы АН с необходимой текучестью при концентрации 6 %.

Полная картина зависимости эффективной вязкости растворов от концентрации полимеров в пределах измерительного диапазона приборов представлена на рисунке 3.2. Для построения зависимости было выбрано значение эффективной вязкости при скорости сдвига 1000 с^{-1} , поскольку для применяемой программы измерений именно при этой величине скорости сдвига получаются наиболее воспроизводимые и надежные значения вязкости. Как видно из данных рисунка 3.1, это значение вязкости максимально приближено к значению наименьшей ньютоновской вязкости раствора, которая соответствует течению с предельно разрушенной структурой.

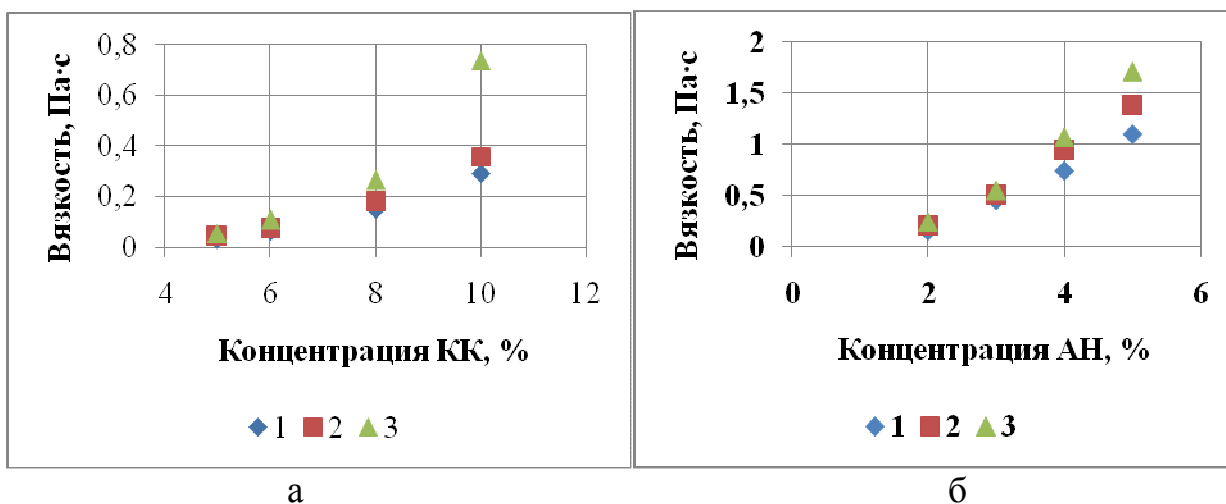


Рисунок 3.2 - Зависимость вязкости от концентрации растворов индивидуальных полимеров: КК (а) и АН (б) при температуре: 1- 303 К, 2- 323 К, 3- 343 К

Для математического обоснования характера зависимости вязкости от концентрации растворов КК и АН при различных температурах были выбраны линейная, экспоненциальная и полиноминая зависимости вязкости, из которых последняя оказалась наименее приемлемой. Расчитанные параметры уравнений обеих зависимостей приведены в таблицах 3.1 и 3.2. Как следует из данных таблиц, для растворов КК более приемлемым является описание этой зависимости с помощью степенного уравнения. В то же время для растворов АН значения коэффициентов корреляции практически одинаковы для линейной и экспоненциальной зависимостей. Однако при понижении температуры линейная зависимость хуже описывает экспериментальные данные. Тем не менее, стоит полагать, что в области более высоких концентраций зависимость вязкости от концентрации полимера для АН будет носить тот же характер, что и для растворов КК – экспоненциальный.

Таблица 3.1 - Параметры уравнений линейной и экспоненциальной зависимостей вязкости от концентрации для КК при различных температурах

Т, К	Линейная зависимость					Экспоненциальная зависимость				
	$\eta(KK) = C(KK) \cdot A + B$					$\eta(KK) = C \cdot \text{EXP}[C(KK) \cdot D]$				
	A	E(A), %	B	E(B), %	R	C·10 ⁴	E(C), %	D	E(D), %	R
303	0,052	10,9	-0,240	17,7	0,977	43,243	5,8	0,430	9,7	0,981
323	15,25	13,0	4,765	8,5	0,967	53,23	3,7	0,428	6,0	0,993
343	6,823	22,4	5,260	11,5	0,909	47,584	3,1	0,505	4,4	0,996

Таблица 3.2 - Параметры уравнений линейной и экспоненциальной зависимостей вязкости от концентрации для АН при различных температурах

Т, К	Линейная зависимость					Экспоненциальная зависимость				
	$\eta(АН) = C(АН) \cdot A + B$					$\eta(АН) = C \cdot \text{EXP}[C(АН) \cdot D]$				
	A·10 ²	E(A), %	B·10 ²	E(B), %	R	C·10 ²	E(C), %	D·10 ²	E(D), %	R
303	49,34	10,7	-82,76	23,5	0,977	7,341	7,7	64,82	8,4	0,981
323	40,07	5,9	-64,33	13,6	0,993	6,299	11,4	64,52	13,3	0,993
343	31,21	3,5	-48,07	8,5	0,997	5,250	14,0	63,74	17,6	0,996

Взаимосвязь между линейной и экспоненциальной зависимостями может быть представлена разложением в ряд Тейлора для элементарных функций:

$$e^x = 1 + [АН] + \frac{[АН]^2}{2!} + \frac{[АН]^3}{3!} + \dots + \frac{[АН]^n}{n!} \quad (3.1)$$

Данная формула наглядно показывает, что в области малых концентраций, а также в узком их диапазоне экспоненциальная зависимость может быть разложена в линейную, поскольку члены выше первого порядка становятся пренебрежительно малы. Именно такое объяснение является наиболее приемлемым, поскольку была исследована зависимость для низких концентраций АН в узком их диапазоне. Поэтому следует считать, что как растворы КК, так и растворы АН проявляют экспоненциальную зависимость значения вязкости от концентрации полимера, что будет в дальнейшем использовано при прогнозировании вязкости растворов смесей полимеров.

В отличие от растворов КК и АН растворы АА даже при небольших концентрациях полимера в растворе (от 4%) проявляют склонность к гелеобразованию даже при высоких температурах, что делает измерение их вязкости затруднительным вплоть до 70°C. Зависимость вязкости раствора от концентрации полимера удалось построить при 80°C (рисунок 3.3). Зона оказалась однозначно линейной, удовлетворяющей уравнению

$$\eta = 0,1786 \cdot C(АА) - 0,442 \quad (3.2)$$

Свободный член полученного уравнения зависимости вязкости от концентрации полимера вызывает сомнения, поскольку должен быть примерно равен вязкости дистиллированной воды при 353 К (0,000355 Па·с)

[34]. Это говорит о том, что данное уравнение не пригодно для описания вязкости низкоконцентрированных растворов полимера и действительно только во взятом интервале концентраций: 2% - 8%.

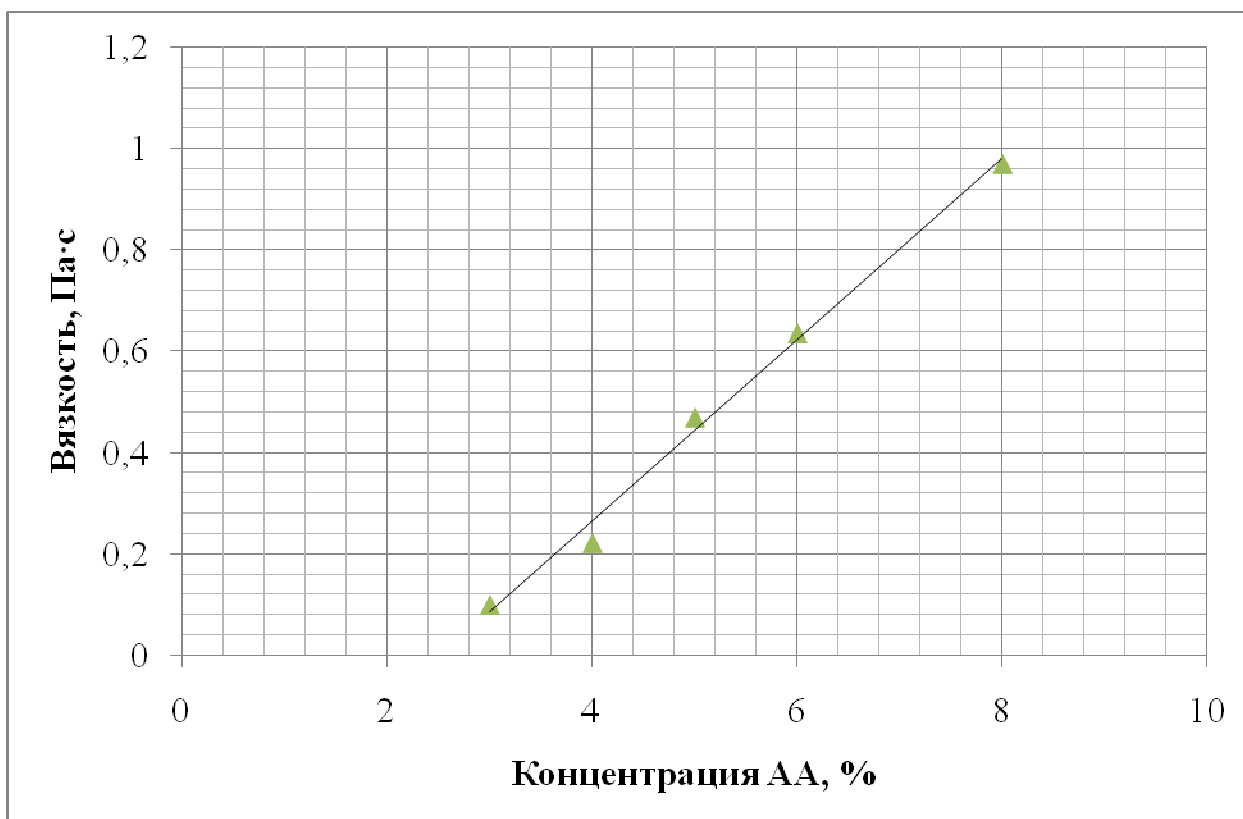


Рисунок 3.3 - Зависимость вязкости от концентрации раствора АА при 353 К

Как следует из данных рисунка 3.4, исследованные полисахариды характеризуются различной формой кривой зависимости вязкости от скорости сдвига, представленной в двойных логарифмических координатах. Для КК она скорее выпукла по отношению к оси абсцисс, а для АН – вогнута. Различная форма кривых обусловлена различной конфигурацией их макромолекул [35]: линейной для АН и разветвленной для КК. Так, альгинат натрия представляет собой линейный блок-сополимер, содержащий остатки β -D-гулурановой и α -L-маннурановой кислот, находящиеся в пиранозной форме и соединенные 1,4-гликозидными связями. Крахмал состоит из линейной амилозы, представляющей собой остатки α -D-глюкопиранозы и высокоразветвленного амилопектина, построенного из фрагментов амилозы, соединенных между собой 1-6 связями.

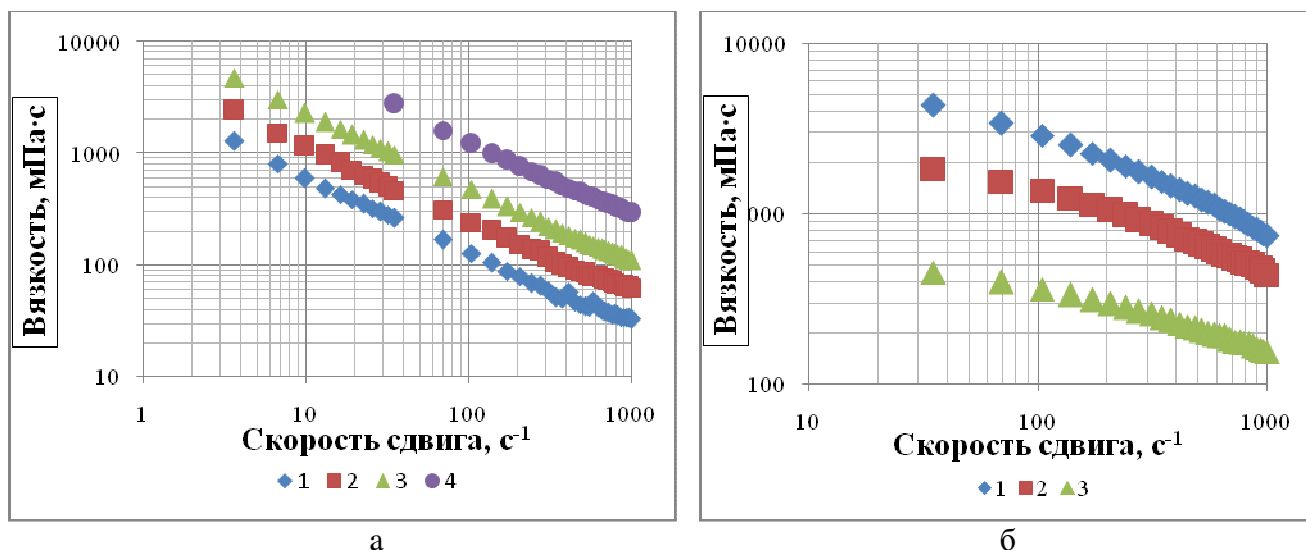


Рисунок 3.4 - Зависимости вязкости от скорости сдвига в двойном логарифмическом масштабе для растворов КК (а) и АН (б) различных концентраций при 343 К. Концентрации: (а) 1-5%, 2-6%, 3-8%, 4-10%; (б) 1-4%, б-3%, 3-2%

3.1.2. Реологические свойства растворов смесей кукурузного крахмала и альгината натрия.

Влияние добавки АН на вязкость растворов КК, измеренную в диапазоне от 303 до 343 К, представлена на рисунке 3.5. Из данных рисунка видно, что вязкость раствора увеличивается с увеличением содержания АН, причем ее рост становится более резким при превышении 25% содержания АН в смеси. Из-за ограничений связанных с диапазоном измерений напряжения сдвига прибора, кривая, построенная для температуры 343 К является наиболее полной, в то время как для других температур при высоком содержании АН в смеси превышает предел измерений реометра вследствие высокой вязкости.

На зависимости вязкости от состава композиций (рисунок 3.5) для всех исследованных температур можно выделить несколько участков. Так, имеется первый участок резкого увеличения вязкости для малых добавок, не превышающих 2 %. Далее можно отметить участок 2-5%, где вязкость практически не изменяется, и, наконец, участок 3, на котором рост вязкости становится монотонным.

Обобщенные результаты реологического исследования растворов индивидуальных полисахаридов и их композиций представлены на рисунке 3.6 в виде трехмерных диаграмм, позволяющих сравнить зависимости вязкости растворов смесей полимеров с различным содержанием добавки АН от напряжением сдвига при температурах 303, 323 и 343 К. Из приведенных диаграмм видно, что, чем больше содержание АН в эквиконцентрированных растворах, тем больше вязкость и, значение напряжения сдвига, соответствующее началу течения жидкости. Кроме этого, обращает на себя внимание и факт аномально высокой вязкости раствора, содержащего 2% добавку АН, при низких скоростях сдвига. Причем, эта особенность раствора

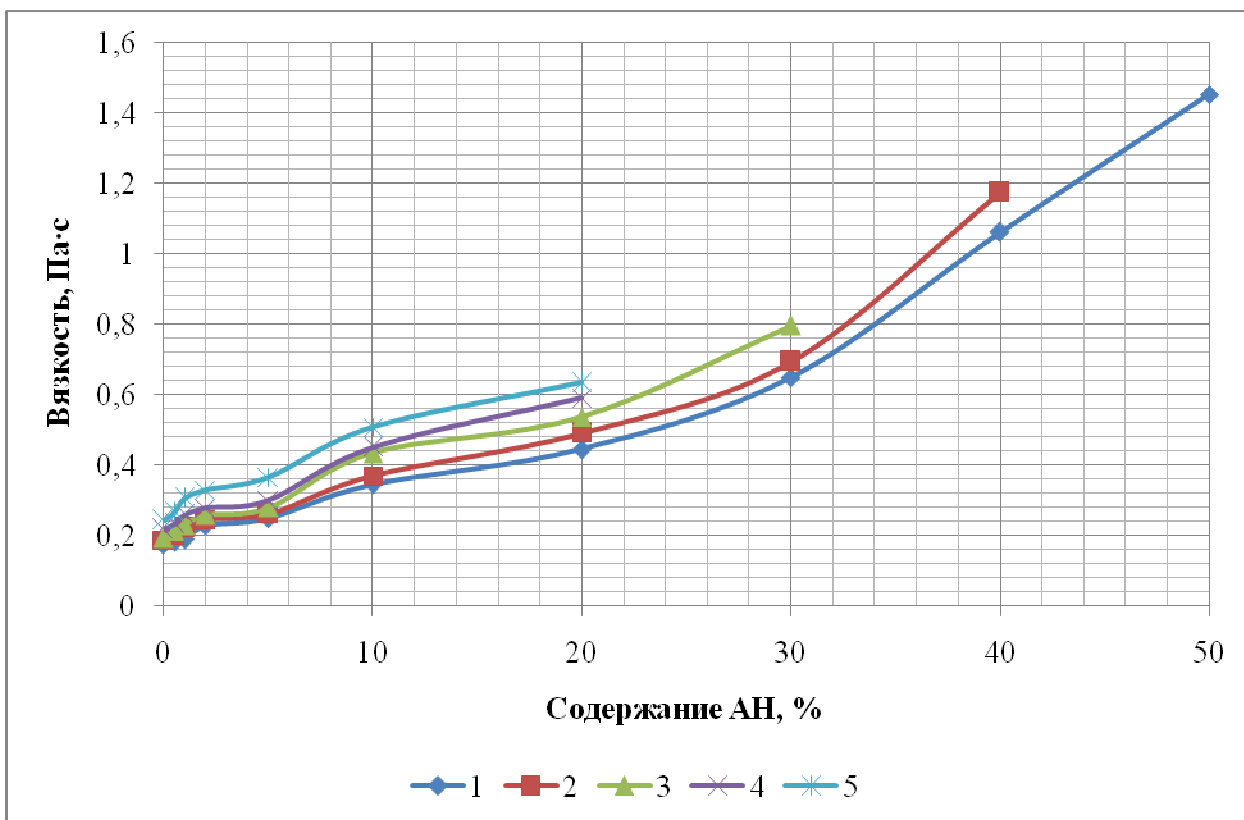


Рисунок 3.5 - Зависимость вязкости от содержания АН в 8% растворе КК:АН при различных температурах (скорость сдвига 1000 с^{-1}): 1-343 К, 2-333 К, 3- 323К, 4- 313К, 5- 303К

АН становится более заметной с понижением температуры: при 303 К вязкость раствора с 2% добавкой АН сравнима с вязкостью 10% раствора при низких скоростях сдвига, а при более высоких температурах практически совпадает с вязкостью 5% раствора.

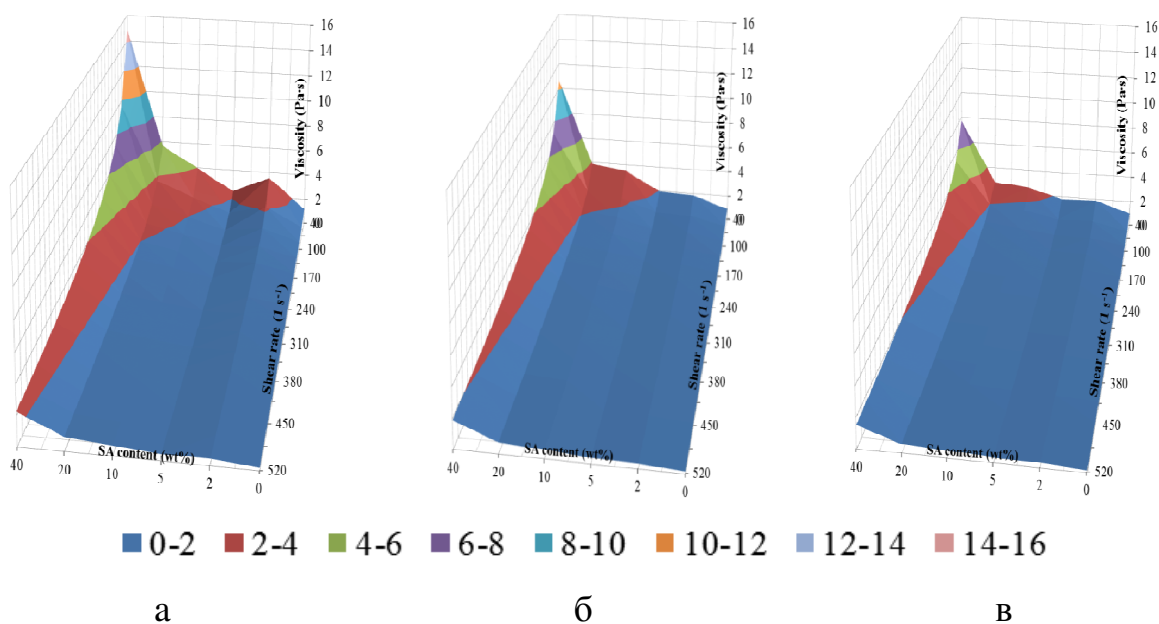


Рисунок 3.6 - Зависимость вязкости растворов смесей полимеров от скорости для растворов с различным содержанием АН при разных температурах: (а) -303 К, (б) -323 К, (в) -343 К

Реологическая кривая течения для раствора состава КК: АН = 98: 2 также не является типичной в сравнении с другие композициями, что следует из рисунка 3.7. В ограниченной области малых скоростей сдвига эта композиция имеет небольшой участок ньютоновского течения с постоянной вязкостью (кривая 4 рисунок 3.7).

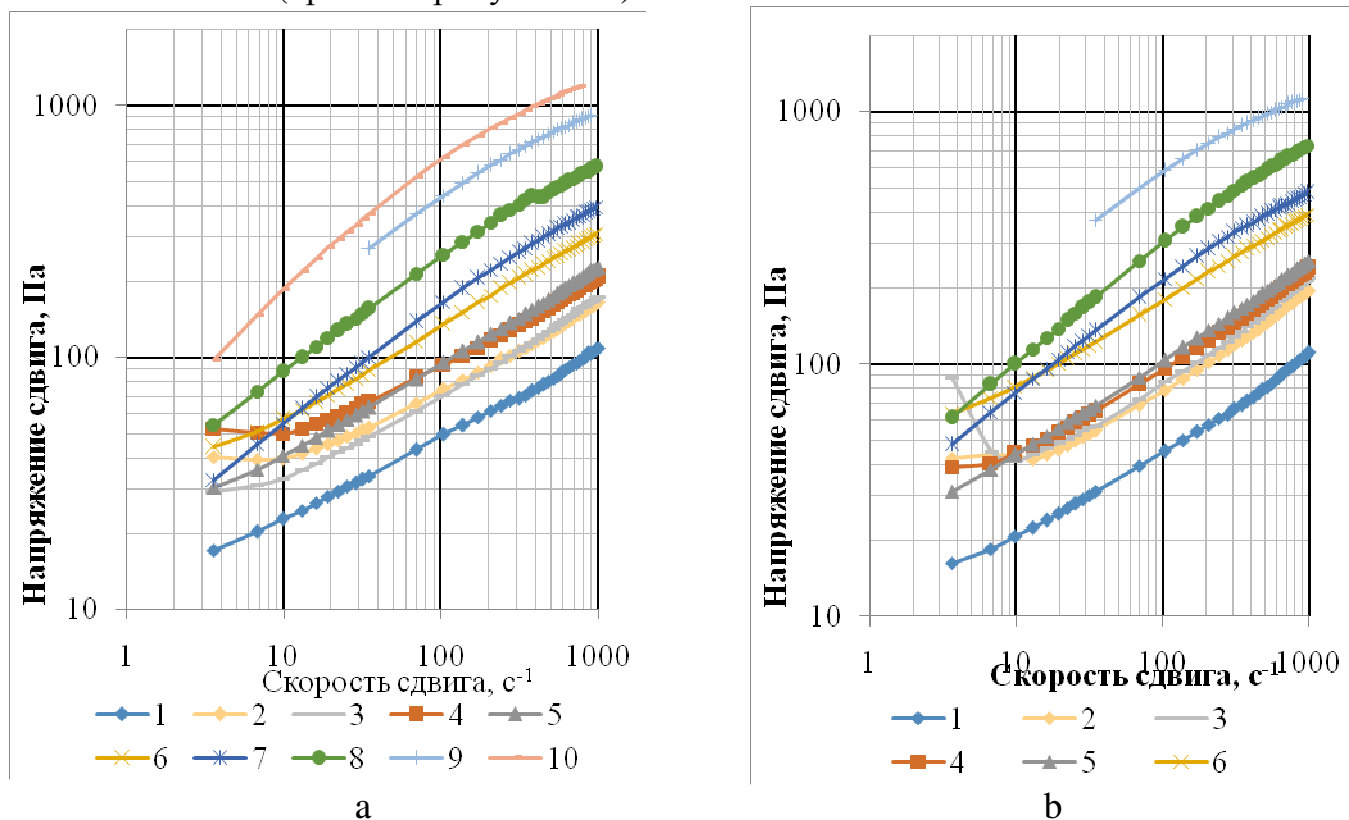


Рисунок 3.7 - Кривые течения в двойном логарифмическом масштабе при 323 К (а) и 343 К (б) для КК (1) и растворов смесей с содержанием АН: 2- 0,5%, 3- 1%, 4- 2%, 5- 5%, 6- 10%, 7- 20%, 8- 30%, 9- 40%, 10- 50% (масс.)

Помимо влияния различных факторов на вязкость системы была проверена аддитивность вкладов полимеров в общую вязкость композиции. За основу для теоретического расчета была использована экспоненциальная зависимость вязкости от концентраций полимеров, рассчитанные коэффициенты которых представлены в таблицах 3.1 и 3.2. Сравнение экспериментальных и теоретически рассчитанных значений вязкости растворов приведены в таблице 3.3. Как видно из данных таблицы, теоретически рассчитанные значения вязкости ниже, чем полученные экспериментально, и эта разница увеличивается с ростом концентрации АН. Так, для раствора с 20%-ной добавкой АН экспериментальные данные оказались в 2 раза выше рассчитанных, в то время как для раствора с 40%-ным содержанием АН различие увеличивается до 3,5 раз. Вероятной причиной этого является взаимодействие между макромолекулами полимера с помощью водородных связей, или же плохая совместимость полимеров при высоком содержании добавки АН.

Таблица 3.3 - Экспериментальные и расчетные значения вязкости растворов смесей полимеров при различных температурах

Состав		Температура					
		343 К		323 К		303 К	
Содержание КК, %	Содержание АН, %	$\eta_{\text{теор,}}$ Па·с	$\eta_{\text{экспер,}}$ Па·с	$\eta_{\text{теор,}}$ Па·с	$\eta_{\text{экспер,}}$ Па·с	$\eta_{\text{теор,}}$ Па·с	$\eta_{\text{экспер,}}$ Па·с
80	20	0,1911	0,3999	0,2468	0,4786	0,327	0,5643
70	30	0,2806	0,5198	0,3421	0,7426	0,4206	0,6221
60	40	0,4761	1,337	0,5436	1,884	0,6219	2,148

3.1.3. Реологические свойства растворов смесей кукурузного крахмала и агар-агара

АА обладает более слабыми свойствами загустителя, нежели АН (рисунок 3.8). При наличии малых добавок наблюдается небольшое увеличение вязкости системы, вызванное повышенной гигроскопичностью молекул АА по сравнению с цепями КК. В данной области видимо находится область совместимости двух полимеров.

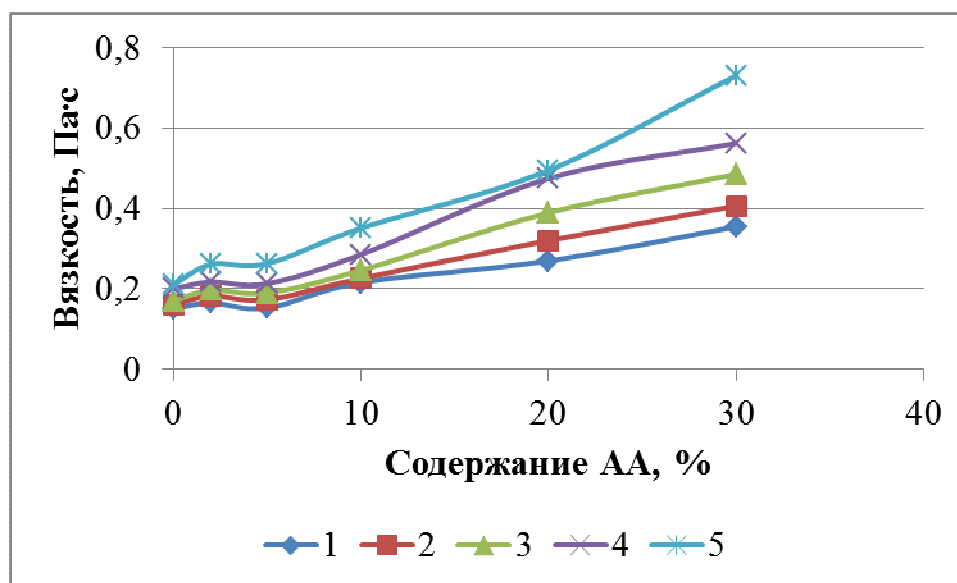


Рисунок 3.8 - Зависимость вязкости от содержания АА в 8% растворе КК:АА при различных температурах (скорость сдвига 1000 с^{-1}): 1-353 К, 2-343 К, 3- 333К, 4- 323К, 5- 313К

При более высоком содержании АА (более 10%) количество молекул агарозы становится достаточным для образования в растворе двойных спиралей, которые в последующем объединяются в небольшие растворимые домены, состоящие из 8-10 спиралей. За счет способности к образованию таких сложных структур в растворе, АА в дальнейшем вносит основной вклад в общую вязкость системы. Примечательно, что общую вязкость системы можно легко оценить, учитывая линейную зависимость вязкости АА от его концентрации. Так, вязкость 8% раствора АА при 353К составляет 0,97 Па·с, в то время как при тех же условиях вязкость раствора составом КК:АА

70:30 составляет 0,35 Па·с, т.е вязкость уменьшается практически линейно, а наличие КК увеличивает вязкость примерно на 17% (при отсутствии КК вязкость раствора равна $0,97 \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot 0,3 = 0,291 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Дополнительное влияние КК = $(0,35 - 0,291) / 0,35 = 17\%$). Применяв такие рассуждения к раствору составом КК:АА 80:20 можно спрогнозировать значение вязкости 0,23 Па·с, что ненамного меньше истинного значения – 0,25 Па·с.

3.1.4. Влияние состава композиций на энергию активации вязкого течения

Энергия активации вязкого течения определяется как минимальная энергия, необходимая, для преодоления энергетического барьера и начала перемещения сегментов макромолекул, обеспечивающего течение. Макромолекулы в растворе не перемещаются как единое целое вследствие чрезвычайно больших размеров. Единицами вязкого течения являются кинетические сегменты макромолекул. Вязкое течение растворов полимеров происходит в виде последовательности событий, таких как сдвиги сегментов в направлении действия силы с переходом из одного положения равновесия в другое. Энергия активации связана с разрывом связей и разрушением временных узлов флуктуационной сетки, которая существует в концентрированных растворах и поэтому она может использоваться как мера структурированности системы. В соответствии с теорией Эйринга энергия активации может быть рассчитана как угловой коэффициент зависимости логарифма вязкости от обратной температуры. В области температур, далеких от температуры стеклования, энергия активации от температуры не зависит [36]. Основными параметрами влияющими на величину энергии активации являются скорость сдвига, молекулярная масса, термодинамическое качество растворителя. Здесь следует пояснить, что рассчитываемая по уравнению Эйринга величина может иметь смысл энергии активации только в том случае, когда все частицы в системе идентичны по форме, размеру и другим характеристикам. В растворах полимеров макромолекулы полидисперсны, поэтому по существу этот температурный коэффициент не может иметь строгий физический смысл энергии активации. Это предопределяет возможность описания данной величины как кажущейся энергии активации вязкого течения.

Как следует из рисунка 3.9, энергии активации вязкого течения растворов смеси полимеров имеет минимальное значение при соотношении компонентов в растворе КК: АН = 98: 2. Данные, представленные на рисунке 3.6, соответствуют средним значениям энергии активации для интервала скоростей сдвига $4 - 140 \text{ с}^{-1}$. Аналогичный вид имеют и зависимости энергии активации вязкого течения от состава смеси, определенные также при скоростях сдвига $310, 660 \text{ и } 1000 \text{ с}^{-1}$.

Монотонный рост энергии активации течение при содержании АН более чем 10% в растворе смеси связан с тем, что увеличивается концентрация компонента с более высокой энергией активации. Т.е энергетический барьер, преодоление которого необходимо для того, чтобы

начать течение, для макромолекул АН выше, чем для КК, поэтому при увеличении содержания этих молекул должен наблюдаться рост энергии активации течения смеси. Численные значения энергии активации вязкого течения для 8% раствора крахмала и 2% раствора АН составляют 10,6 и 15,8 кДж / моль соответственно.

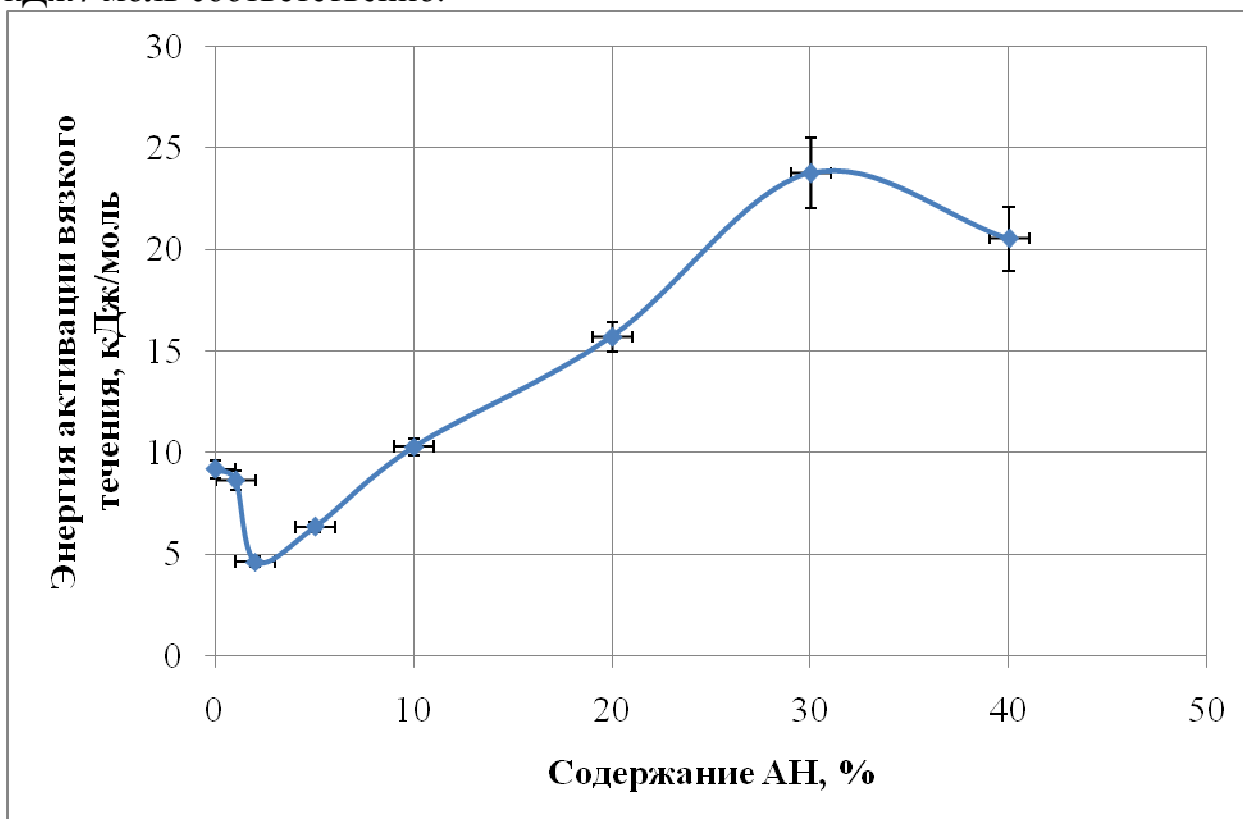


Рисунок 3.9 - Зависимость энергии активации вязкого течения при постоянной скорости сдвига (650 с^{-1}) в зависимости от содержанием АН в 8% растворах смесей КК:АН

Экстремальное поведение смесей полимеров, содержащих малые добавки одного из полимеров, в литературе описывается в рамках представлений о взаимной растворимости полимеров или их термодинамической совместимости [37]. Образование раствора одного полимера в другом возможно, но ограничено очень узкой концентрационной (до бинодали на фазовой диаграмме) и температурной областями. Начальный момент расслоения (в узкой области концентрации между бинодалью и спинодалью) приводит к выделению одного из полимеров в виде тонкодисперсной фазы коллоидных размеров, что сопровождается резким увеличением межфазной поверхности в системе. Возрастание межфазной поверхности вызывает резкое увеличение свободного объема, служащего важнейшей характеристикой реологического поведения любой жидкости. Наряду с этим вследствие уменьшения межмолекулярных взаимодействий в смеси полимеров, претерпевающей фазовое разделение, процесс течения в ней облегчается. Следствием этого является уменьшение энергии активации вязкого течения.

В случае с АА можно говорить об отсутствии подобных эффектов, поскольку энергия активации вязкого течения достаточно монотонно возрастает (рисунок 3.10), с ростом содержания АА в растворе, подобно тому как увеличивается вязкость системы КК:АА. Увеличение энергии активации вязкого течения связано исключительно с образованием доменов из двойных спиралей агарозы.

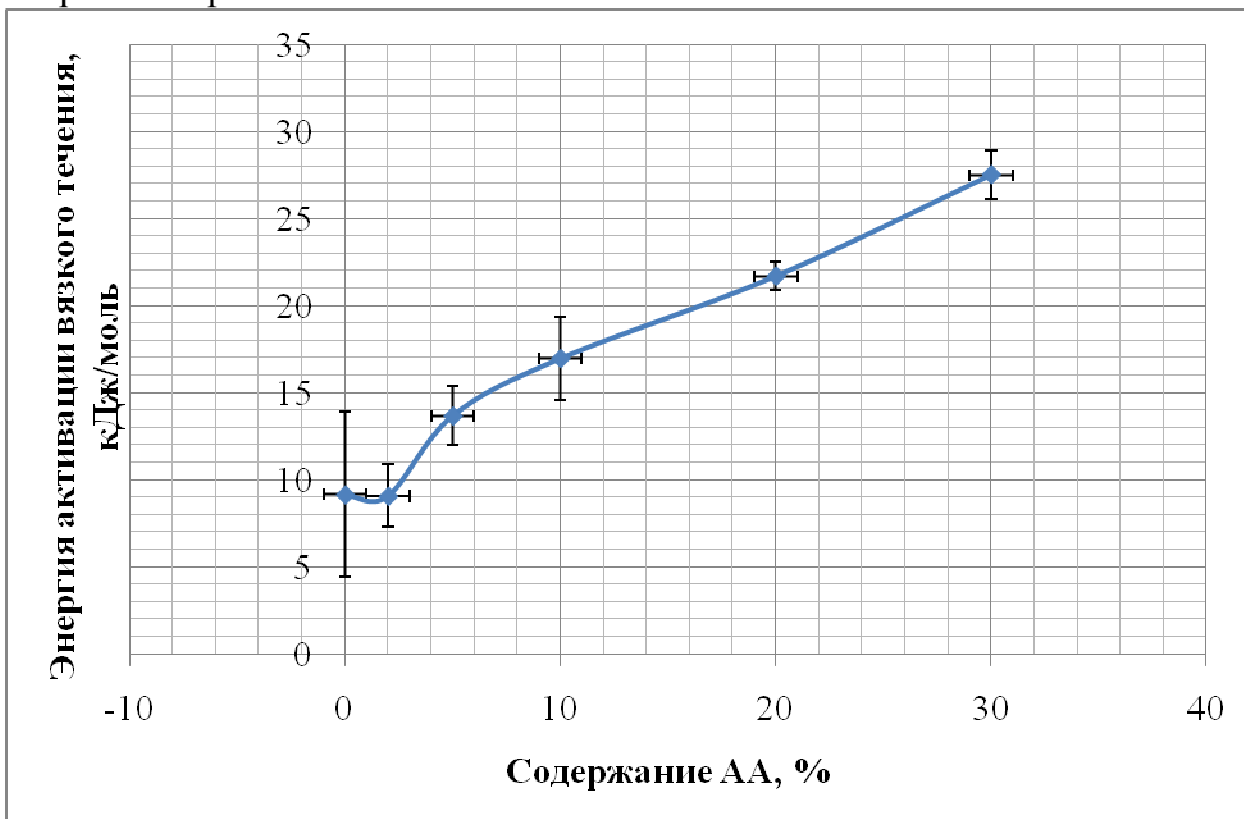


Рисунок 3.10 Зависимость энергии активации вязкого течения от содержания АА в 8%-ных растворах смесей КК:АА при постоянной скорости сдвига (650 с^{-1}) от содержания АА

3.1.5. Определение количественных параметров реологических моделей, описывающих зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для растворов индивидуальных полисахаридов и их композиций

Было исследовано соответствие экспериментальных реологических параметров растворов смесей крахмала с альгинатом натрия теоретическим реологическим моделям, в качестве которых были взяты степенной закон Оствальда-де-Вилла, модели Гершеля-Балкли, Бингама и Кэссона, а также рассчитаны коэффициенты для всех указанных уравнений. Как следует из данных таблицы 3.4, высокие значения коэффициентов корреляции получены для всех выбранных моделей:

$$\text{Оствальда-де-Вилла} \quad \tau = K \dot{\gamma}^n \quad (3.3)$$

$$\text{Гершеля-Балкли} \quad \tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (3.4)$$

$$\text{Бингама} \quad \tau = \tau_0 + K \dot{\gamma} + C \dot{\gamma}^2 \quad (3.5)$$

$$\text{Кэссона} \quad \tau = (a \sqrt{\dot{\gamma}} + \sqrt{b})^2 \quad (3.6)$$

Сравнение коэффициентов корреляции показывает, что степенные уравнения описывают зависимость лучше, чем уравнения Бингама (уравнение 3.5) или Кэссона (уравнение 3.6). Среди двух представленных степенных уравнений (Оствальда-де-Вилла и Гершеля-Балкли) вполне ожидаемо наблюдается более высокий коэффициент корреляции у последнего, поскольку в этом уравнении введен дополнительный параметр для расчета.

Таблица 3.4 - Расчитанные коэффициенты реологических моделей для растворов смесей КК:АН

АН, %	Т, К	Расчитанные значения коэффициентов уравнения													
		Оствальда-де-Вилла			Гершеля-Балкли			Бингама				Кэссона			
		К	n	R_{eq}^2	τ_0	К	n	R_{eq}^2	τ_0	К	С	R_{eq}^2	a	b	R_{eq}^2
0%	303,000	14,427	0,309	0,989	15,868	4,555	0,467	0,999	31,501	0,178	-8,27E-05	0,991	0,207	26,513	0,994
	313,000	9,881	0,351	0,995	8,883	4,584	0,458	0,999	24,220	0,170	-8,02E-05	0,991	0,209	20,466	0,993
	323,000	9,302	0,351	0,995	7,593	4,676	0,446	0,999	22,797	0,160	-7,66E-05	0,991	0,201	19,387	0,992
	333,000	9,984	0,349	0,996	7,243	5,467	0,432	0,999	24,367	0,171	-8,34E-05	0,990	0,205	20,925	0,991
	343,000	9,627	0,344	0,995	6,190	5,687	0,417	0,999	23,282	0,160	-7,98E-05	0,989	0,195	20,184	0,990
	Среднее R_{eq}^2			0,998	Среднее R_{eq}^2			0,999	Среднее R_{eq}^2			0,991	Среднее R_{eq}^2		
2%	303,000	33,982	0,310	0,990	45,118	11,334	0,450	0,993	82,209	0,397	-1,89E-04	0,986	0,293	70,335	0,988
	313,000	16,659	0,392	0,999	14,893	10,575	0,451	1,000	48,645	0,386	-1,92E-04	0,993	0,311	42,331	0,992
	323,000	15,689	0,391	0,999	14,251	9,868	0,451	1,000	45,643	0,362	-1,82E-04	0,993	0,301	39,844	0,992
	333,000	15,698	0,384	0,999	11,733	10,681	0,434	1,000	44,549	0,345	-1,75E-04	0,992	0,291	39,025	0,991
	343,000	16,424	0,366	0,999	11,607	10,289	0,426	0,999	44,655	0,316	-1,61E-04	0,991	0,272	39,124	0,991
	Среднее R_{eq}^2			0,997	Среднее R_{eq}^2			0,998	Среднее R_{eq}^2			0,991	Среднее R_{eq}^2		
5%	303,000	16,284	0,380	0,999	6,441	17,814	0,421	0,999	56,897	0,467	-2,45E-04	0,991	0,332	51,126	0,988
	313,000	16,787	0,383	0,999	3,578	16,930	0,400	0,999	51,418	0,437	-2,29E-04	0,990	0,323	46,268	0,988
	323,000	17,630	0,385	1,000	3,557	15,696	0,402	0,999	48,063	0,409	-2,14E-04	0,991	0,314	43,216	0,988
	333,000	18,865	0,385	0,999	3,291	14,277	0,406	1,000	45,198	0,384	-2,01E-04	0,991	0,305	40,565	0,988
	343,000	21,075	0,379	0,999	3,102	14,133	0,400	1,000	43,076	0,364	-1,91E-04	0,991	0,296	38,712	0,988
	Среднее R_{eq}^2			0,999	Среднее R_{eq}^2			0,999	Среднее R_{eq}^2			0,991	Среднее R_{eq}^2		
10%	303,000	24,327	0,370	0,999	0,333	41,864	0,348	1,000	103,206	0,754	-4,22E-04	0,988	0,395	95,166	0,983
	313,000	27,140	0,363	0,998	-6,340	38,881	0,345	0,999	88,495	0,688	-3,86E-04	0,988	0,381	82,164	0,983
	323,000	34,738	0,352	0,999	0,503	33,585	0,357	1,000	84,814	0,648	-3,61E-04	0,989	0,371	78,251	0,984
	333,000	34,197	0,362	1,000	5,738	23,515	0,383	1,000	68,714	0,547	-2,98E-04	0,990	0,349	62,784	0,986
	343,000	41,133	0,350	0,999	2,505	22,934	0,378	1,000	63,245	0,514	-2,80E-04	0,990	0,339	57,960	0,986
	Среднее R_{eq}^2			0,999	Среднее R_{eq}^2			1,000	Среднее R_{eq}^2			0,989	Среднее R_{eq}^2		
20%	303,000	20,263	0,442	0,997	-114,204	139,279	0,231	0,999	136,806	1,051	-6,67E-04	0,980	0,422	135,926	0,965
	313,000	24,519	0,427	0,997	-88,594	107,096	0,256	0,999	117,339	0,982	-6,08E-04	0,982	0,424	116,287	0,969
	323,000	32,837	0,398	0,996	-63,740	75,902	0,288	0,999	95,249	0,891	-5,34E-04	0,984	0,424	94,076	0,973
	333,000	44,591	0,367	0,995	-41,164	49,771	0,331	0,999	75,022	0,811	-4,70E-04	0,988	0,425	74,194	0,978
	343,000	55,796	0,344	0,993	-33,918	40,356	0,348	0,999	64,538	0,737	-4,19E-04	0,989	0,415	63,607	0,980
	Среднее R_{eq}^2			0,996	Среднее R_{eq}^2			0,999	Среднее R_{eq}^2			0,984	Среднее R_{eq}^2		
30%	323,000	20,259	0,480	0,998	-69,154	78,335	0,335	0,999	114,723	1,326	-7,73E-04	0,989	0,546	115,379	0,978
	333,000	30,780	0,451	0,998	-58,379	61,987	0,348	0,999	92,148	1,146	-6,57E-04	0,989	0,519	93,074	0,979
	343,000	38,936	0,436	0,997	-38,620	39,177	0,390	0,999	66,638	0,972	-5,37E-04	0,992	0,502	67,796	0,983
	Среднее R_{eq}^2			0,998	Среднее R_{eq}^2			0,999	Среднее R_{eq}^2			0,989	Среднее R_{eq}^2		

Остановившись более подробно на степенных уравнениях следует отметить трудности в интерпретации некоторых рассчитанных значений параметра τ_0 (предельное напряжение сдвига) в уравнении Гершеля-Балкли. Отрицательные значения данного параметра не имеют физического смысла, поскольку этот параметр означает напряжение, ниже которого вещество ведет себя как упругое тело, а выше - как жидкость с пластической вязкостью. Можно считать, что растворы, содержащие более 10% АН не склонны к проявлению свойств упругих тел. Отрицательное значение предельного напряжения сдвига хоть и не имеет физического смысла, но свидетельствует, что для того, чтобы данные растворы стали проявлять свойства упругих тел необходимо дополнительное структурирование жидкости, как процесс обратный приложению напряжения сдвига, которое разрушает структуру жидкостей. Другими словами, поскольку для данных систем проявление упругих свойств твердых тел означает переход жидкости

в гель, то значения предельного напряжения сдвига в уравнении Гершеля-Балкли свидетельствуют о том, что добавка АН к раствору КК припятствует процессу гелеобразования. Более подробный анализ зависимости значения предельного напряжения сдвига от температуры и количества добавленного АН показывает зависимость аналогичную описанной ранее для энергии активации вязкого течения, а именно: экстремум при 2%-м содержании АН, который становится более ярко выраженным при понижении температуры (рисунок 3.11).

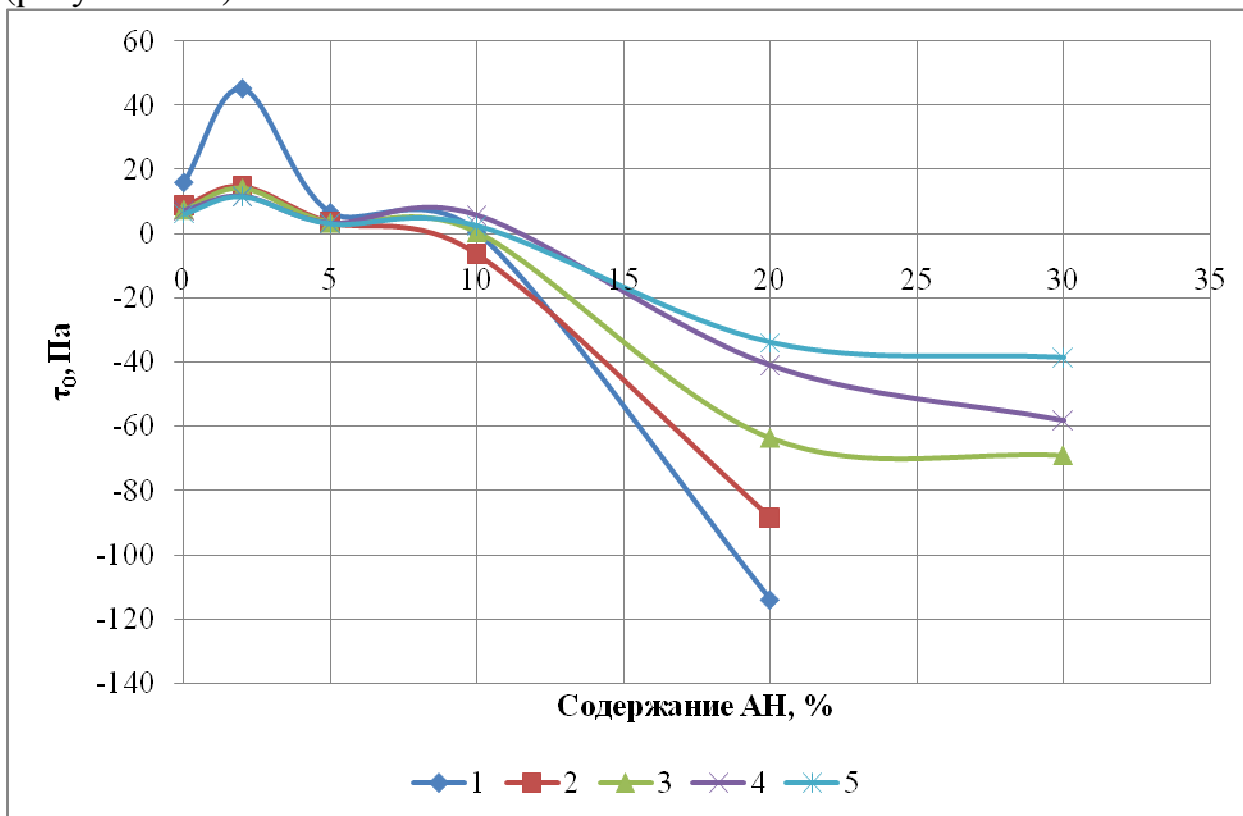


Рисунок 3.11 - Зависимость предельного напряжения сдвига в уравнении Гершеля-Балкли от содержания АН в смеси при: 1- 303 К, 2- 313 К, 3- 323 К, 4- 333 К, 5- 343 К

Наибольшее внимание следует уделить коэффициентам уравнения Оствальда-де-Вилла. Поскольку n является показателем текучести, то следует отметить что все растворы являются псевдопластичными, о чем свидетельствуют значения $n < 1$. С увеличением содержания АН реологическое поведение растворов приближается к течению ньютоновской жидкости, поскольку значения показателя степени n увеличиваются, хотя и остаются далекими от 1, т.е. значения n характерного для последней.

Температурная зависимость коэффициентов K и n особенно интересна, поскольку она различна для области малых добавок (меньше 5%) и больших добавок (больше 5%). Так, при низких содержаниях АН в растворе коэффициент K уменьшается с ростом температуры, демонстрируя исключительно высокие значения при 303 К. Однако при более высоком содержании АН зависимость носит противоположный характер: с ростом температуры значения коэффициента монотонно растут. Для коэффициента n

наблюдается аналогичная картина: при малых добавках значения коэффициента растут пропорционально росту температуры, а при больших добавках, наоборот, уменьшаются с ростом температуры.

Также следует отметить, что данные тенденции становятся все более ярко выраженными с ростом содержания АН в растворе, т.е. коэффициенты уравнения становятся более зависимыми от изменения температуры.

Проявление АА-ом худших загустительных свойств по сравнению с АН отражается на его значениях коэффициента n в уравнении Оствальда-де-Вилла. Такие системы также проявляют свойства псевдопластичности, однако значение коэффициента n ближе к 1. Согласно рисунку 3 на значение коэффициента n больше влияет изменение состава раствора, нежели изменение температуры. В целом, значение коэффициента n монотонно растет подобно увеличению вязкости системы (рисунок 3.12), что более отчетливо видно для высоких температур, где меньшее влияние на показатели коэффициентов имеет процесс гелеобразования.

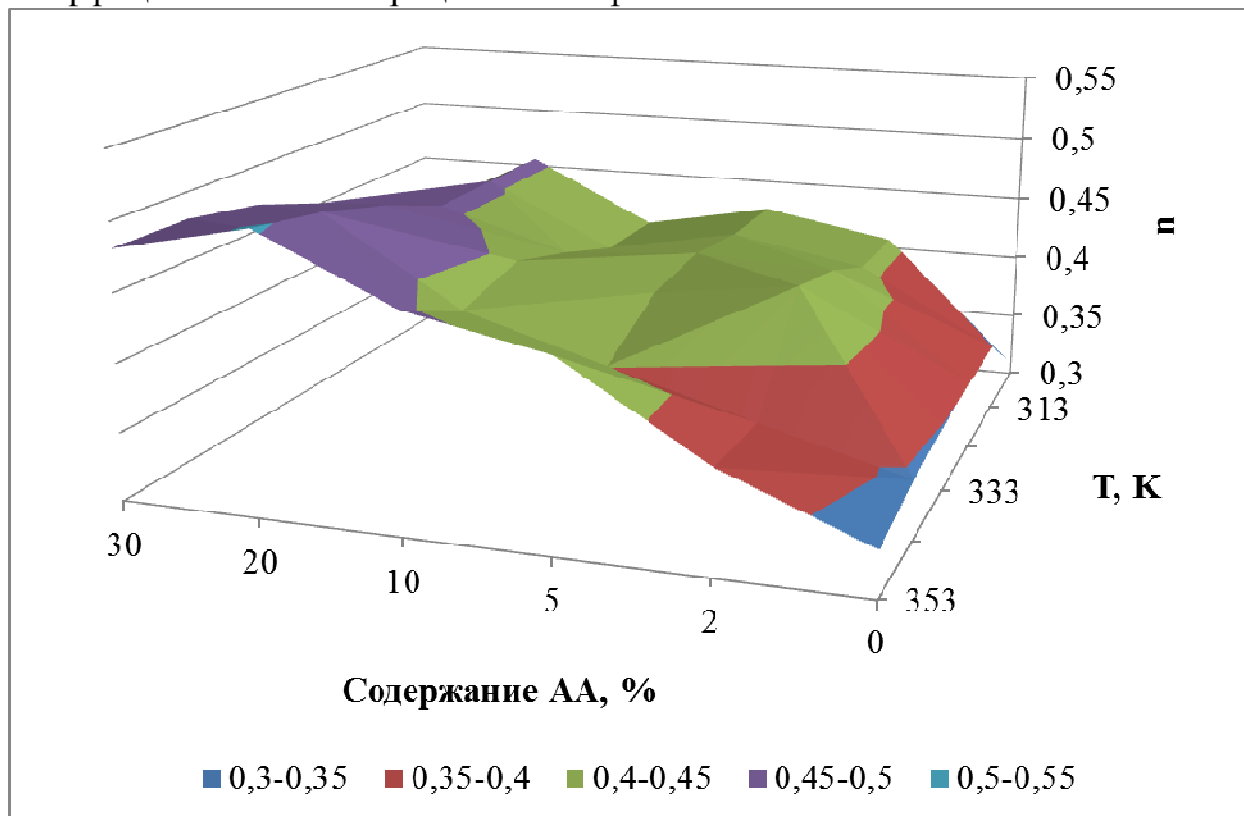


Рисунок 3.12 – Зависимость параметра n уравнения Оствальда для системы КК:АА от температуры и содержания АА

Появление структурированных агрегатов в растворах КК:АА отражается на значениях предельного напряжения сдвига в уравнениях Гершеля-Балкли и Бингама (рисунок 3.13). С увеличением содержания АА, а также при уменьшении температуры наблюдается увеличение значения предельного напряжения сдвига. Таким образом системы КК:АА проявляют свойство, характерное для растворов АА: образование твердых гелей.

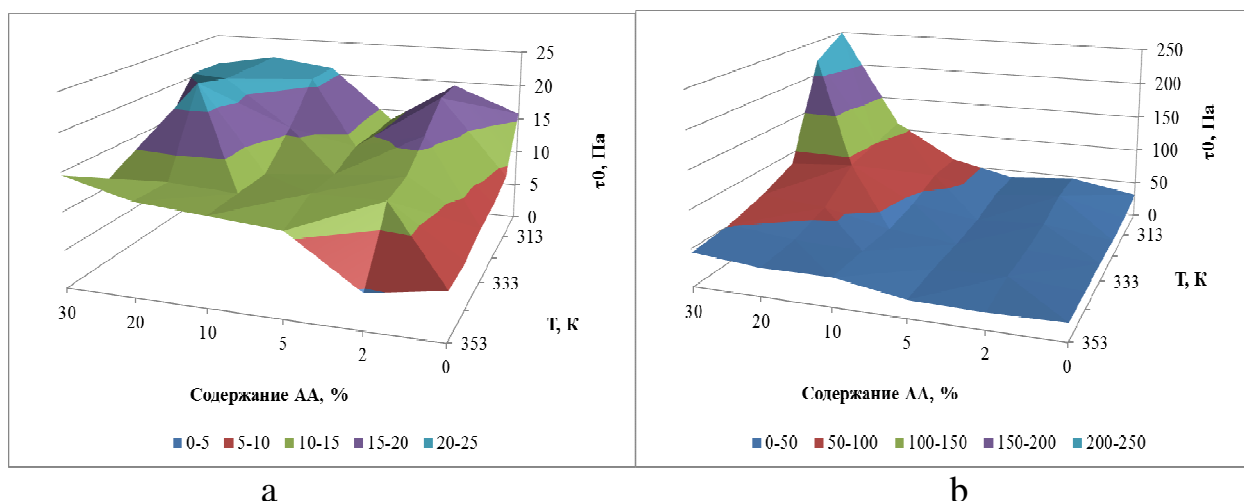


Рисунок 3.13 – Зависимость параметра τ_0 уравнения Гершеля-Балкли (а) и уравнения Бингама (б) для системы КК:АА от температуры и содержания АА

Значения всех рассчитанных коэффициентов уравнений для системы КК:АА представлены в приложении А.

3.2.Реологические свойства гелей

Застудневание закономерно приводит к изменению реологических свойств изучаемых растворов смесей КК:АН, а именно: в режиме первичного деформирования гели и студни проявляют свойства тиксотропных жидкостей, для которых в условиях «увеличение-уменьшение скорости сдвига» на кривой течения появляется петля гистерезиса (рисунок 3.14, кривая 1). Под действием сдвигового усилия пространственная сетка связей, образующая гель, разрушается, однако в дальнейшем уже не восстанавливается. При последующих измерениях петля гистерезиса не наблюдается (рисунок 3.14, кривая 2), а кривая течения раствора стремится к значениям, характерным для свежеприготовленного раствора (рисунок 3.14, кривая 3).

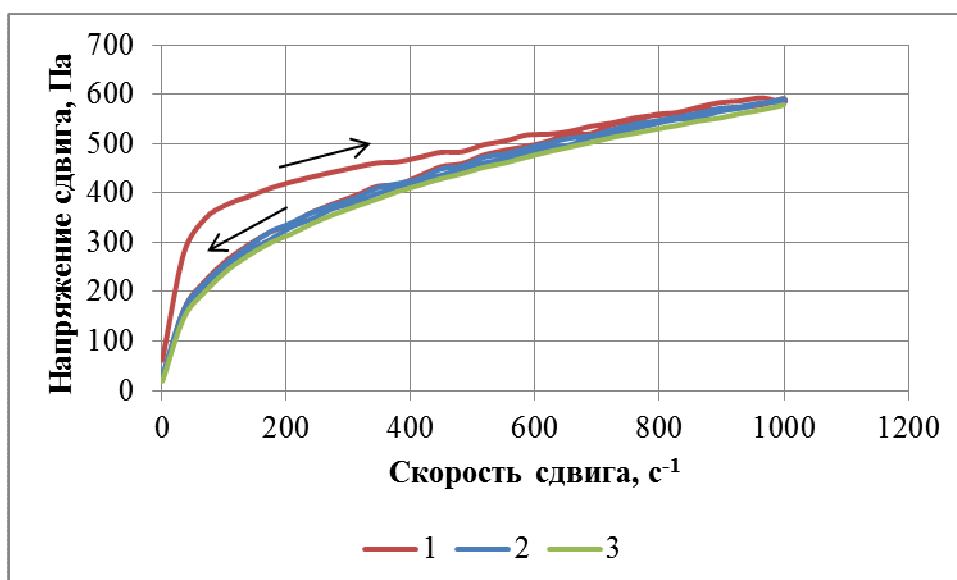


Рисунок 3.14 - Кривые течения геля и свежеприготовленного бикомпонентного раствора КК:АН =80:20 при 303 К, где 1- первичное измерение, 2- вторичное измерение, 3- свежеприготовленный раствор

На примере растворов КК была исследована способность геля к восстановлению структуры со временем после механического разрушения (рисунок 3.15). Оказалось, что внутри измерительного цилиндра восстановление геля не происходит даже спустя 7 ч после первичного измерения при температуре 303 К, которая заведомо ниже необходимой температуры для гелеобразования (рисунок 3.15).

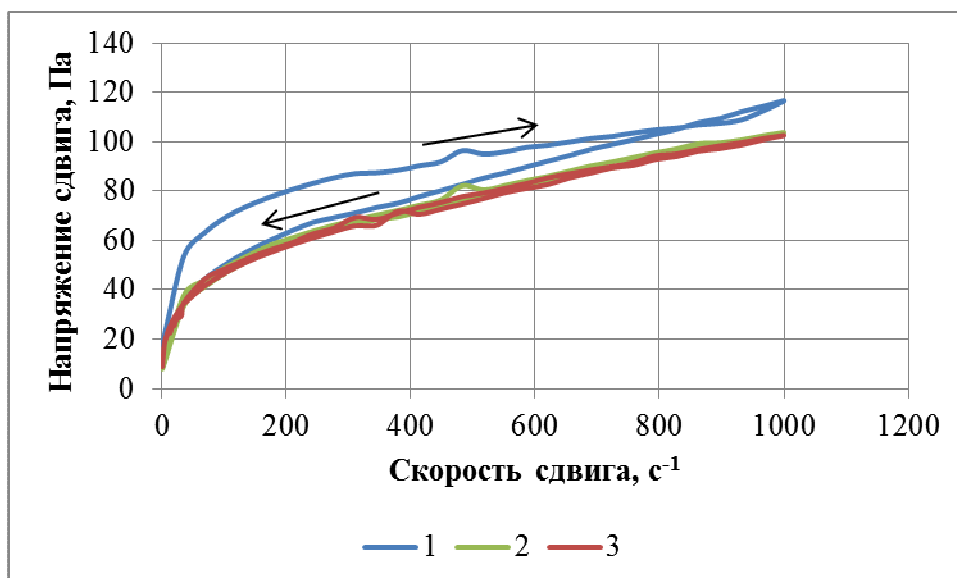


Рисунок 3.15 - Кривые течения 8% раствора КК при 303 К, где 1- первичное измерение, 2- спустя 1 час, 3- спустя 7 ч

Площадь петли гистерезиса может служить показателем степени сформированности и структурированности геля.

Как следует из рисунка 3.16, с увеличением содержания АН происходит монотонное уменьшение площади петли гистерезиса, что может служить указанием на уменьшение числа узлов флуктуационной сетки

(водородных связей или физических зацеплений) образуемой макромолекулами крахмала в растворе, которая обеспечивает формирование геля. Однако поведение системы при наличии малых добавок снова является исключительным: зависимость площадь петли от состава композиции имеет минимум для геля, содержащего 2% АН, что связано с особенностями фазового разделения в смесях полимеров в области малых добавок одного из них.

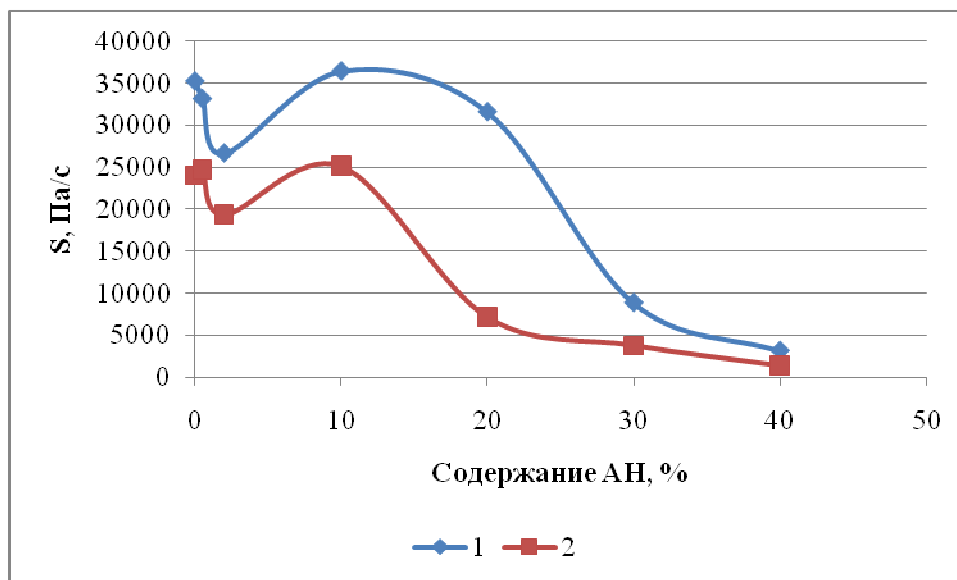


Рисунок 3.16. Зависимость площади петли гистерезиса от содержания АН в смеси КК:АН при: 1- 303 К, 2- 343 К

Кроме механического разрушения гелей была изучена также возможность их термического плавления. Из таблицы 3.5 следует, что раствор, содержащий 40% АН не способен образовывать гель даже при температуре 4°С, а гель, содержащий 30% АН, легко разрушается при температуре близкой к комнатной. Далее температура разрушения геля монотонно растет. Гели, образованные из растворов чистого КК не являются термообратимыми: вода, содержащаяся в геле закипает раньше, чем гель разрушается.

Таблица 3.5. Температура плавления геля при различном содержании АН

Состав		Т _{геля} , °С
КК, %	АН, %	
100	0	> 110
90	10	95
80	20	66
70	30	26
60	40	< 4

Сопоставляя данные по температуре разрушения гелей с рассчитанными площадями петли гистерезиса при различных температурах, можно заметить, что резкое падение площади петли связано с термообратимостью гелей, а именно тот факт, что при температурах выше температуры плавления геля

значения площади петли гистерезиса резко падает до значения ниже $6000 \text{ Па}\cdot\text{с}^{-1}$. Такое значение скорее характерно для растворов полимеров, поэтому является показателем степени структурированности раствора, нежели изначального геля.

3.3. Механические свойства пленок на основе кукурузного крамала и альгината натрия

3.3.1. Влияние состава раствора

Механические свойства пленок определяются химическим составом формовочного раствора. При этом основной вклад вносят пленкообразующие компоненты, т.е. природа и соотношение полимеров в растворе. Помимо полимерного состава на свойства пленок влияют содержание пластификатора, непленкообразующих добавок, а также условия формования.

3.3.1.1. Влияние пленкообразующего состава на свойства пленок

Полученные бикомпонентные пленки имели матово-белый цвет, были полупрозрачными и достаточно гибкими, чтобы их можно было скалывать пополам. Поскольку наличие пластификатора влияет на механические характеристики пленок, то содержание глицерина в пленках было принято постоянным: 1 см^3 глицерина на 8 г полимеров.

Результаты измерений прочностных характеристик образцов представлены на рисунке 3-17.

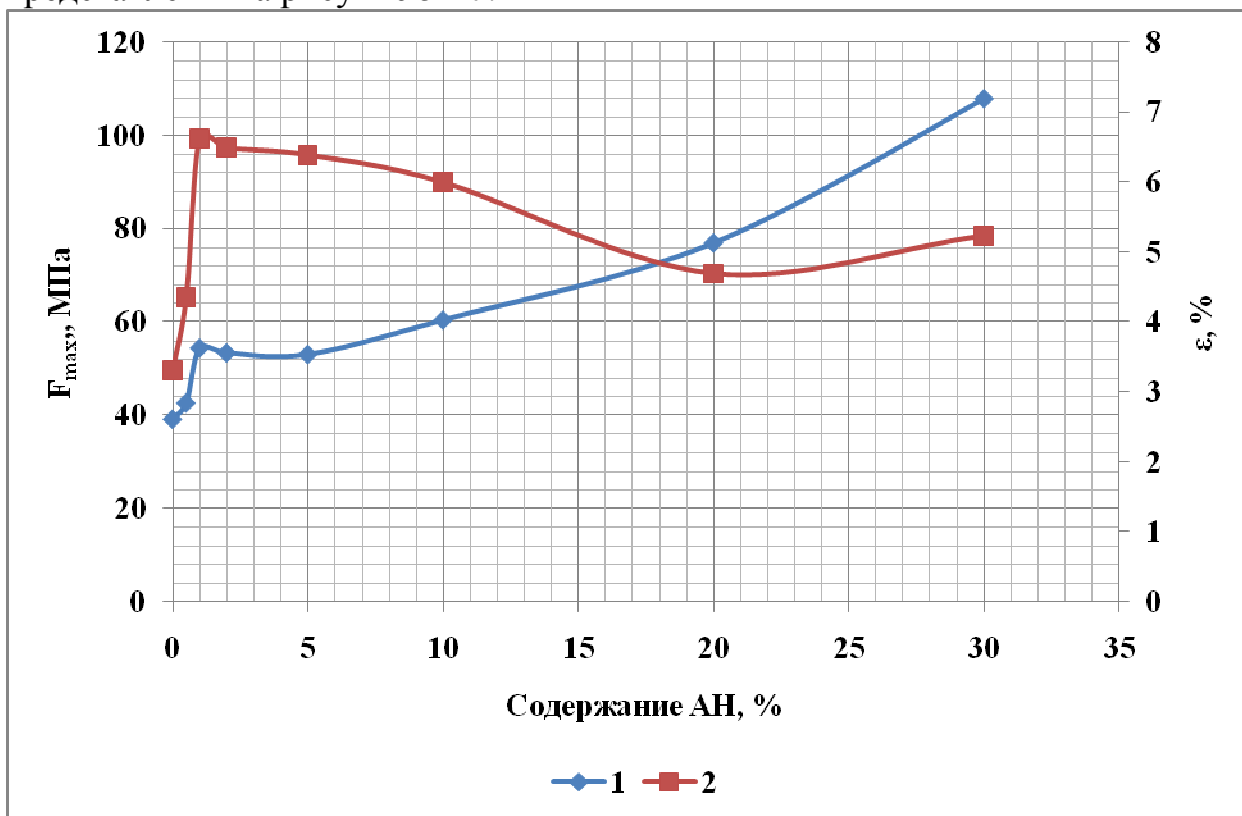


Рисунок 3.17 - Зависимость механических свойств бикомпонентных пленок от содержания АН, где: 1- прочность, 2- удлинение

Как следует из данных рисунка 3.17, введение АН в пленки из КК влияет на их механические свойства. При этом наиболее существенное влияние на способность пленок к удлинению оказывают малые добавки (до 2%): прочность увеличивается на 36%, в то время как удлинение растет почти вдвое. В то же время прочностные характеристики лучше регулируются большими добавками. Так, если разница в прочностных характеристиках КК пленки с добавлением 1% и 10% АН составляет всего 10%, то с экономической точки зрения, вряд ли целесообразно увеличивать содержание более дорогого АН, не имея существенного выигрыша в свойствах. Однако увеличение концентрации АН до 30% вполне оправдано, поскольку 30% добавка АН увеличивает общую прочность почти в 3 раза. Увеличение содержания в пленке более дорогостоящего АН более 30-40%, с экономической точки зрения выглядят как неоправданное, поскольку удельная прочность таких пленок уже близка к значению прочности пленки полученной из чистого АН, а именно, бикомпонентная пленка с 30% добавкой АН имеет прочность в среднем 108 МПа, а пленка из чистого АН – 120 МПа.

В отличие от АН введение АА в пленки КК приводит монотонному, а не экстремальному росту прочности с ростом концентрации АА в бикомпонентной пленке (рисунок 3.18). В целом, бикомпонентные пленки КК:АА менее прочные, чем КК:АН, что связано с тем, что пленкообразующая способность АА и АН различная по своей природе. АН образует разветвленную трехмерную сетку, сшитую за счет внутримолекулярных, а также электростатических взаимодействий, в то время как АА образует кластеры, состоящие из 8-10 двойных спиралей агарозы, соединяющиеся в единую трехмерную структуру водородными связями боковых цепей. Не удивительно, что множественные переплетения полимерных цепей АН оказываются прочнее, чем водородные связи между кластерами АА.

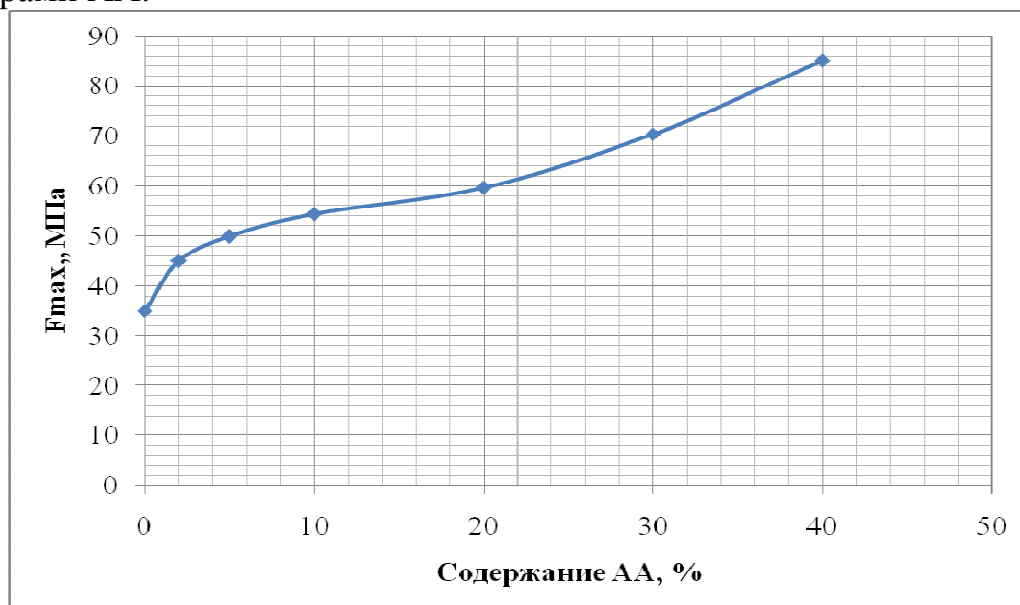


Рисунок 3.18 – Зависимость прочности пленок КК:АА от содержания АА

3.3.1.2. Влияние содержания пластификатора

Наличие пластификатора существенно влияет на механические свойства пленок. Например, пленки на основе КК невозможно снять с подложки по причине хрупкости и ломкости.

Результаты измерений механических свойств обобщены на рисунке 3.19.

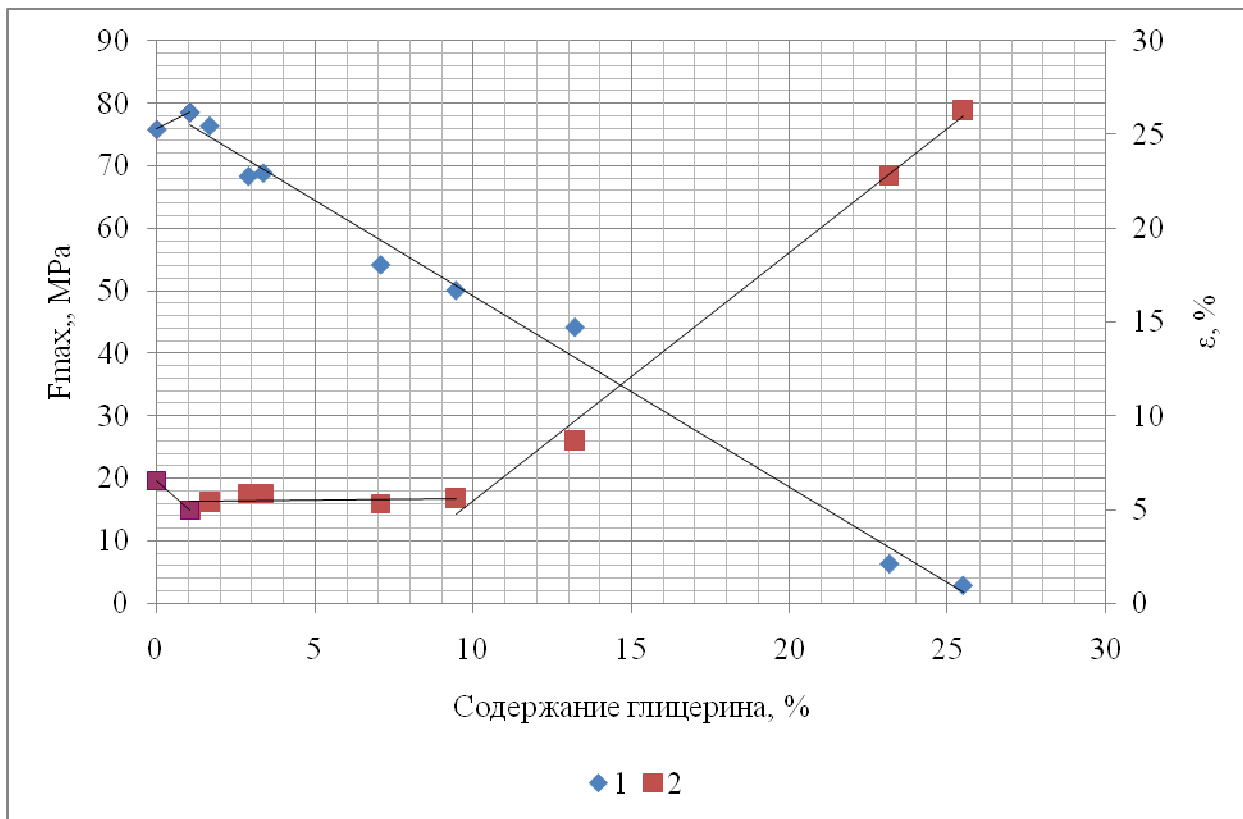


Рисунок 3.19. Зависимость механических свойств бикомпонентных пленок от содержания глицерина в пленке, где: 1- прочность, 2- удлинение

Оказалось, что при добавлении сверхнизкого количества пластификатора, механическая прочность увеличивается, хотя и всего на 4%, но удлинение при этом уменьшается.

Однако кроме данной аномалии, наличие пластификатора однозначно уменьшает механическую прочность пленок. Обнаружена линейная зависимость между содержанием глицерина и прочностью пленки с коэффициентом корреляции $R=0,990$:

$$F = -3,056 \cdot W(\text{глиц}) + 79,66 \quad (3.7)$$

где F – удельная прочность пленки, МПа

$W(\text{глиц})$ – содержание глицерина в пленки, %

Пластификатор имеет влияние на значение удлинения при его содержании в пленки более 10%. При меньшем содержании глицерина удлинение практически постоянно и в среднем равно 5,5%. Далее начинается рост удлинения, которое можно описать линейной зависимостью с коэффициентом корреляции 0,994:

$$\varepsilon = 1,321 \cdot W(\text{глиц}) + 7,708 \quad (3.8)$$

где ε – удельная прочность пленки, %

$W(\text{глиц})$ – содержание глицерина в пленки, %

Таким образом, наличие пластификатора существенно влияет на механические характеристики пленок: при 10%-ном содержании глицерина прочность пленки уменьшается в 1,5 раза; а при 25%-ном содержании – прочность уменьшается в 25 раз, а удлинение растет в 4 раза.

3.3.1.3. Влияние содержания непленкообразующих добавок

Для придания пленкам дополнительных свойств в них добавляют непленкообразующие добавки, основное назначение которых не связано с модификацией механических свойств, однако как оказалось, их наличие существенно влияет на них (рисунок 3.20).

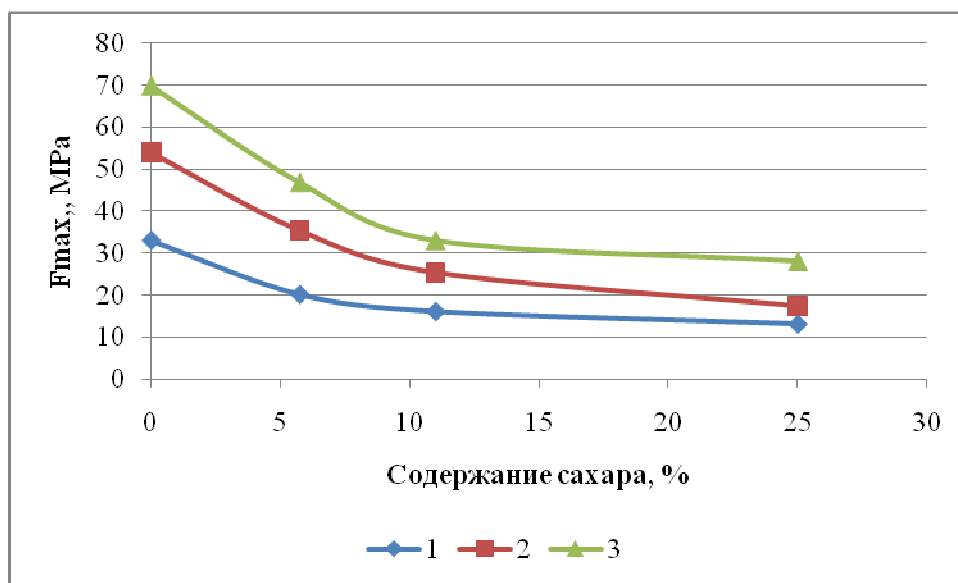


Рисунок 3.20 - Зависимость удельной прочности бикомпонентных пленок от содержания сахара с различным соотношением КК:АН: 1- 100:0, 2- 80:20, 3- 60:40

Было установлено, что влияние непленкообразующих добавок на прочность пленок сильнее, нежели содержание пластификатора: 5% сахара уменьшают прочность в 1,5 раза (настолько же сильное уменьшение прочности происходит при 10% содержании глицерина). Аналогичное влияние непленкообразующие добавки оказывают и на свойства бикомпонентных пленок, независимо от содержания в них АН. Поэтому, если есть необходимость в придании пленке дополнительных свойств с помощью непленкообразующих добавок, то их содержание не должно превышать 5%.

3.3.2. Влияние условий формования

Исходя из анализа изменения коэффициентов различных реологических моделей с температурой, а также реологических свойств бикомпонентных гелей КК:АН был сделан вывод о том, что добавки АН уменьшают температуру гелеобразования растворов КК, препятствуя таким образом образованию фрагментов геля внутри раствора, что в конечном итоге приводит к уменьшению дефектности, а также улучшению адгезионных свойств пленки относительно подложки. Эффект препятствования процессу гелеобразования приводит к возможности формования бикомпонентных пленок при более низкой температуре без уменьшения удельной прочности конечной пленки. Зависимости прочности пленок от температуры формования показаны на рисунке 3.21.

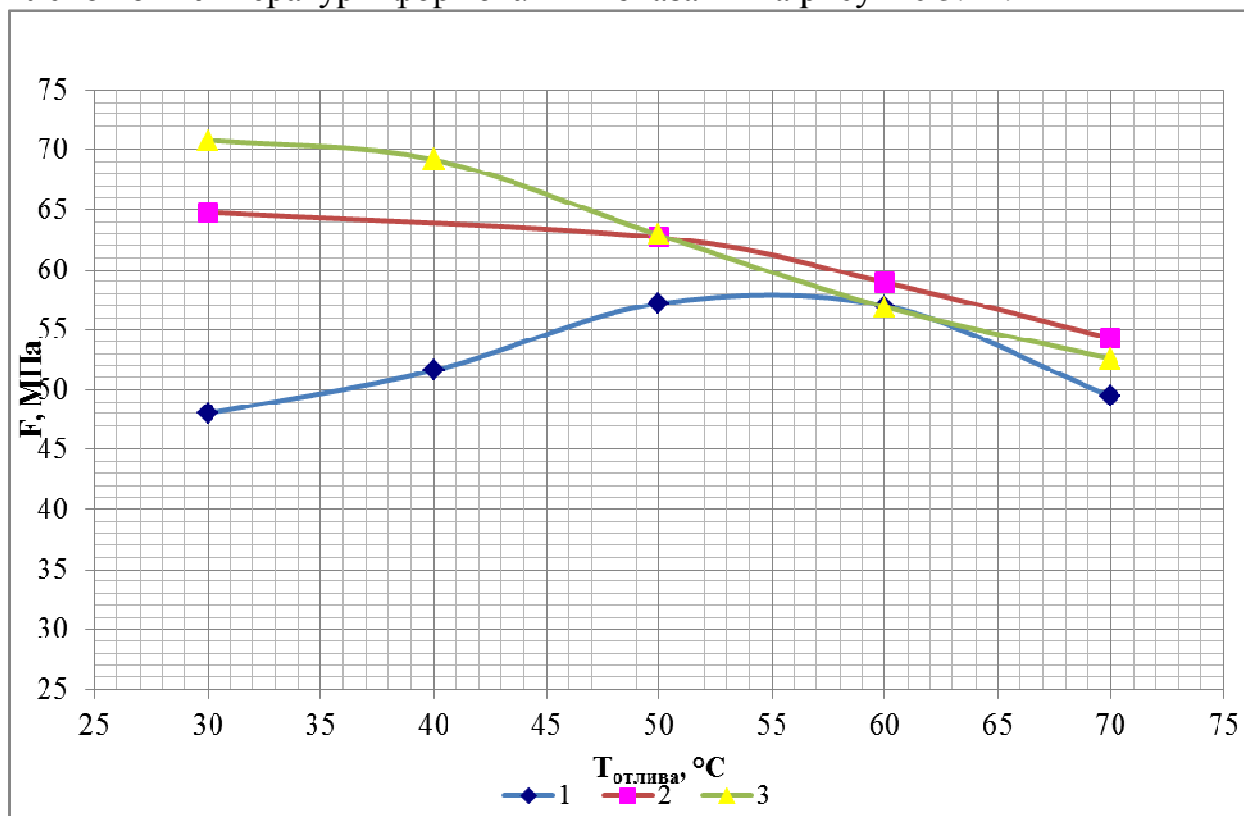


Рисунок 3.21 - Зависимость удельной прочности бикомпонентных пленок от температуры формования, где 1- 10 %, 2- 20 %, 3- 30 % добавка АН

Было установлено, что пленки, полученные из КК без добавок, невозможно получать при температуре ниже 65°C, что примерно совпадает с температурой гелеобразования.² Такие пленки неоднородны. В них находятся различные глазом включения геля, которые при высыхании кристаллизуются и делают невозможным отделение пленки от подложки из-за крайне низкой прочности таких участков и их низкой адгезии к подложке.

² Поскольку температура гелеобразования зависит от содержания амилозы в КК, а данный параметр варьируется в зависимости от сырья и места его произрастания, то температура гелеобразования является параметром, который можно примерно предсказать на основании литературных данных.

Данные факты делают невозможным проведение эксперимента с чистой КК пленкой, поскольку измерение удельной прочности даже при средних температурах формования невозможно. Пленка, содержащая 10%-ную добавку АН, проявляет свойства, схожие с теоретическим поведением пленки из чистого КК: при температуре формования меньше 60°C процесс гелеобразования приводит к увеличению дефектности пленки, т.е. к уменьшению прочностных характеристик. В случае же высоких концентраций АН (20% и более) зависимость становится совершенно противоположной: удельная прочность растет при уменьшении температуры формования пленки. Это может быть связано с двумя факторами: лучшей растворимостью АН при низкой температуре (улучшается качество растворителя) или же с уменьшением броуновского теплового движения цепей АН при пониженной температуре, что приводит к более упорядоченному распределению линейных цепей АН при формовании. Следует заметить, что с повышением содержания АН зависимость прочностных характеристик от температуры формования становится более ярко выраженной: при понижении температуры от 70°C до 30°C прочность пленки, содержащей 20% АН, увеличивается на 15%, а в случае 30%-ной добавки – на 35%. Влияние температуры формования на прочностные характеристики настолько велико, что несмотря на то, что добавки АН к КК в целом увеличивают прочность, при высокой температуре формования, пленка, содержащая больше АН, может оказаться менее прочной.

Возможность понижения температуры формования пленок имеет важное практическое значение, поскольку в производственных условиях это означает формование из менее нагретых растворов и отсутствие подогрева подложки, на которую наносится раствор. В результате это позволит резко сократить расход электроэнергии, а значит, понизить стоимость бикомпонентной пленки по сравнению с крахмальной.

3.3.3. Влияние условий сушки

Оптимизация условий сушки пленок является одним из основных вопросов при переходе от лабораторной к промышленной технологии получения пленок. Параметры сушки влияют на адгезию готовой пленки к подложке. Кроме того, сушка является самым энергозатратным этапом в технологической цепочке и, к тому же, определяет длительность производственного процесса получения пленки. Результаты измерений механических свойств пленок, содержащих 80% КК и 20% АН с добавлением 1 см³ глицерина, представлены в таблице 3.6.

Как видно из данной таблицы, влажность пленок практически не изменяется с изменением условий сушки. Наиболее оптимальной является сушка при умеренно высокой температуре (60°C) в течение 30 мин. Недосушенные либо пересушенные участки пленки приведут к снижению удельной прочности образца, поэтому время сушки необходимо подбирать индивидуально для каждого выпускаемого состава пленки.

Таблица 3.6 - Механические свойства пленок КК:АН=80:20, полученных при различных условиях сушки

$T_{\text{сушки}}, ^\circ\text{C}$	Время сушки	d, мм	$F_{\text{ср}}, \text{МПа}$	$\epsilon_{\text{ср}}, \%$	Влажность, %
20	24 ч	0,040	35,0	3,0	8,2
60	30 мин	0,05	65,6	4,0	8,7
60	40 мин	0,050	50,6	2,9	8,3
60	60 мин	0,045	40,1	3,7	9,3
60	120 мин	0,040	32,0	3,0	8,5
100	20 мин	0,040	46,8	3,5	8,0
100	40 мин	0,045	33,1	5,4	8,3

3.4. Стабильность механических свойств пленок во времени

Большинство материалов на основе природных биополимеров подвержены влиянию таких факторов как изменение температуры и влажности окружающей среды. Пленки на основе крахмала не являются исключением, поскольку подвержены процессу ретроградации, т.е. рекристаллизации цепей полимера с течением времени. Влияние процесса ретроградации на механические свойства пленок представлено на рисунке 3.22: пленка, хранящаяся при комнатных условиях без предварительного кондиционирования не устойчива. В течение первого месяца ее механические характеристики растут, поскольку при рекристаллизации первоначально упрочняются связи между полимерными цепями без уменьшения эластичности.

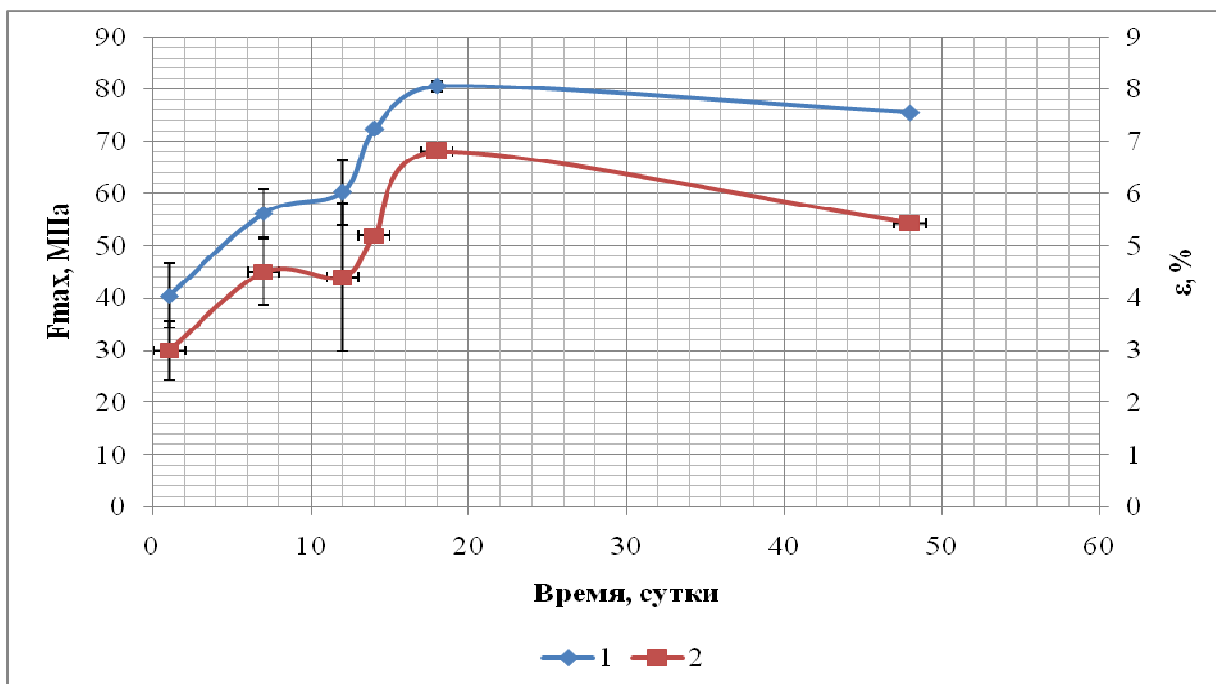


Рисунок 3.22 - Изменение механических свойств пленки КК:АН (80:20) при хранении на воздухе, где: 1- прочность, 2- удлинение

Показатели прочности и удлинения возрастают в данном случае практически в 2 раза за 20 суток, достигая своего максимального значения.

В случае предварительного кондиционирования в среде с относительной влажностью 52% в течении 5 суток картина иная. Свойства пленок более стабильны во времени, однако если после кондиционирования пленку хранить на воздухе (рисунок 3.23 а), то ее свойства в большей степени изменяются под влиянием факторов окружающей среды, в то время как при постоянном кондиционировании (рисунок 3.23 б) свойства пленки спустя более месяца изменились лишь на 10%.

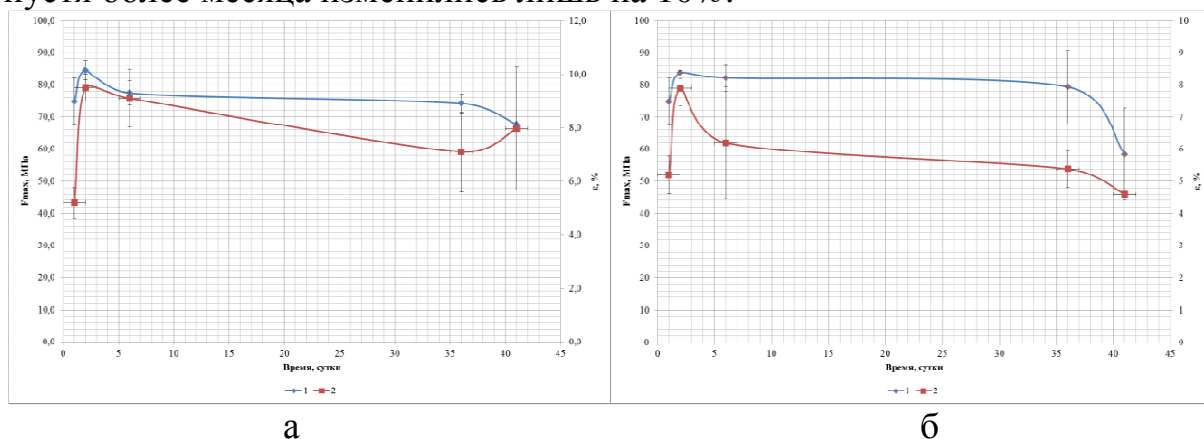


Рисунок 3.23 Изменение механических свойств пленки КК:АН=80:20 во времени после предварительного кондиционирования в условиях хранения на воздухе (а) и в условиях кондиционирования (б), где: 1- прочность, 2- удлинение

3.5.Влагопроницаемость пленок

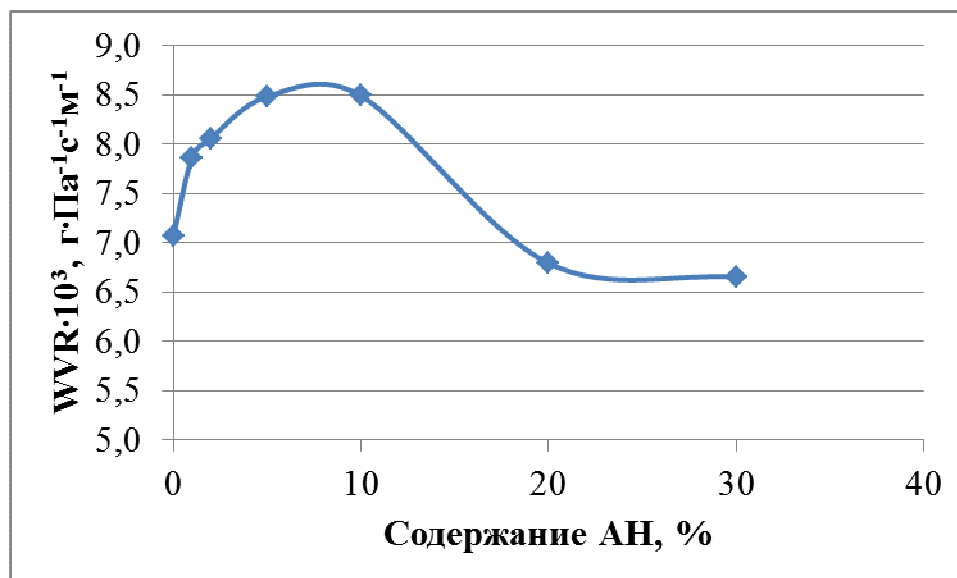


Рисунок 3.24 - Зависимость влагопроницаемости пленки от содержания АН

Экстремальный характер проявляется и для зависимости влагопроницаемости от содержания АН. Максимальная влагопроницаемость наблюдается у пленок с содержанием АН 5% и 10%, а минимальная - 20% и

30% (рисунок 3.24). Снижение влагопроницаемости можно связать с ростом содержания в смеси АН как более высококристаллического полимера, что приводит к образованию пленки с плотной структурой, которая содержит меньший свободный объем для миграции молекул воды и становится менее проницаемой для её паров.

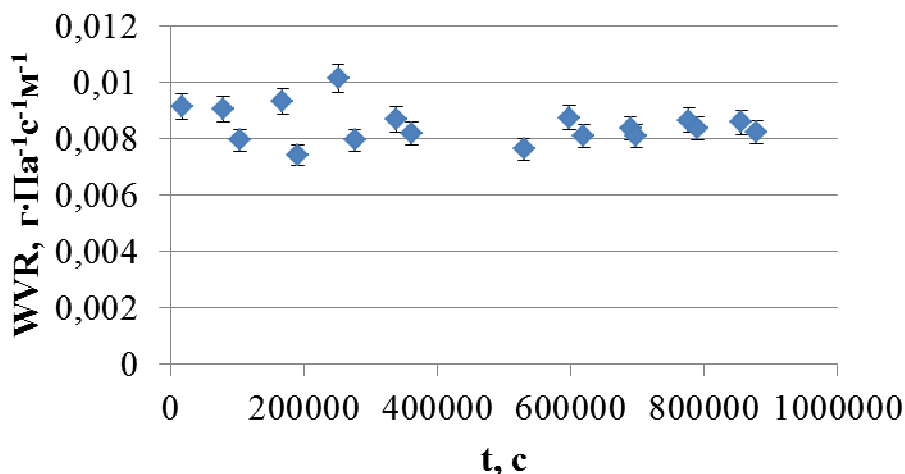


Рисунок 3.25 Зависимость влагопроницаемости от времени

Из данных рисунка 3.25 видно, что через 5 ч после начала эксперимента зависимость влагопроницаемости полученных пленок от состава выходит на плато. Небольшие изменения значений связаны с изменением относительной влажности воздуха в условиях эксперимента, что иллюстрируют данные рисунка 3.26, на котором сопоставлены колебания относительной влажности воздуха в помещении с флуктуациями значений влагопроницаемости.

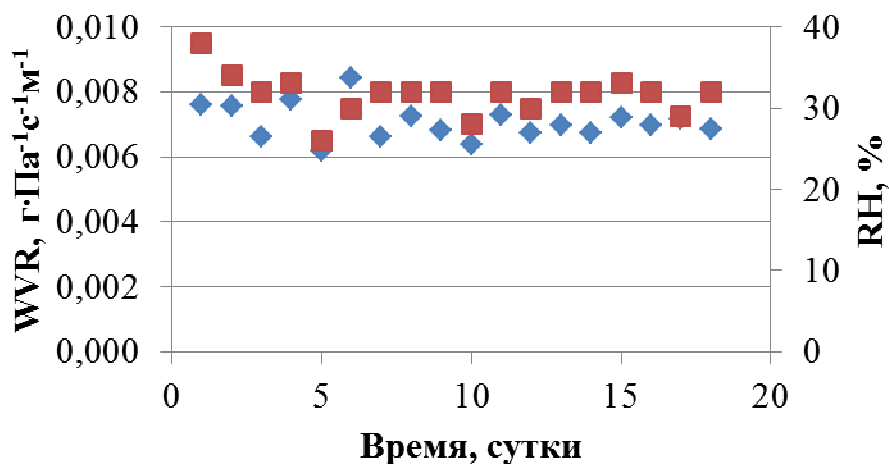


Рисунок 3.26 - Сопоставление значений относительной влажности воздуха со значениями влагопроницаемости

3.6 Растворимость пленок в воде

Результаты определения растворимости пленок в горячей и холодной воде представлены на рисунке 3.27. Данные по растворимости показывают, что растворимость пленок увеличивается с увеличением содержания АН в

пленке. Причем, распадаемость пленок с высоким содержанием АН также выше, т.е. при перемешивании в воде, как горячей, так и холодной, образцы пленок распадаются на мелкие кусочки, вплоть до образования однородного осадка.

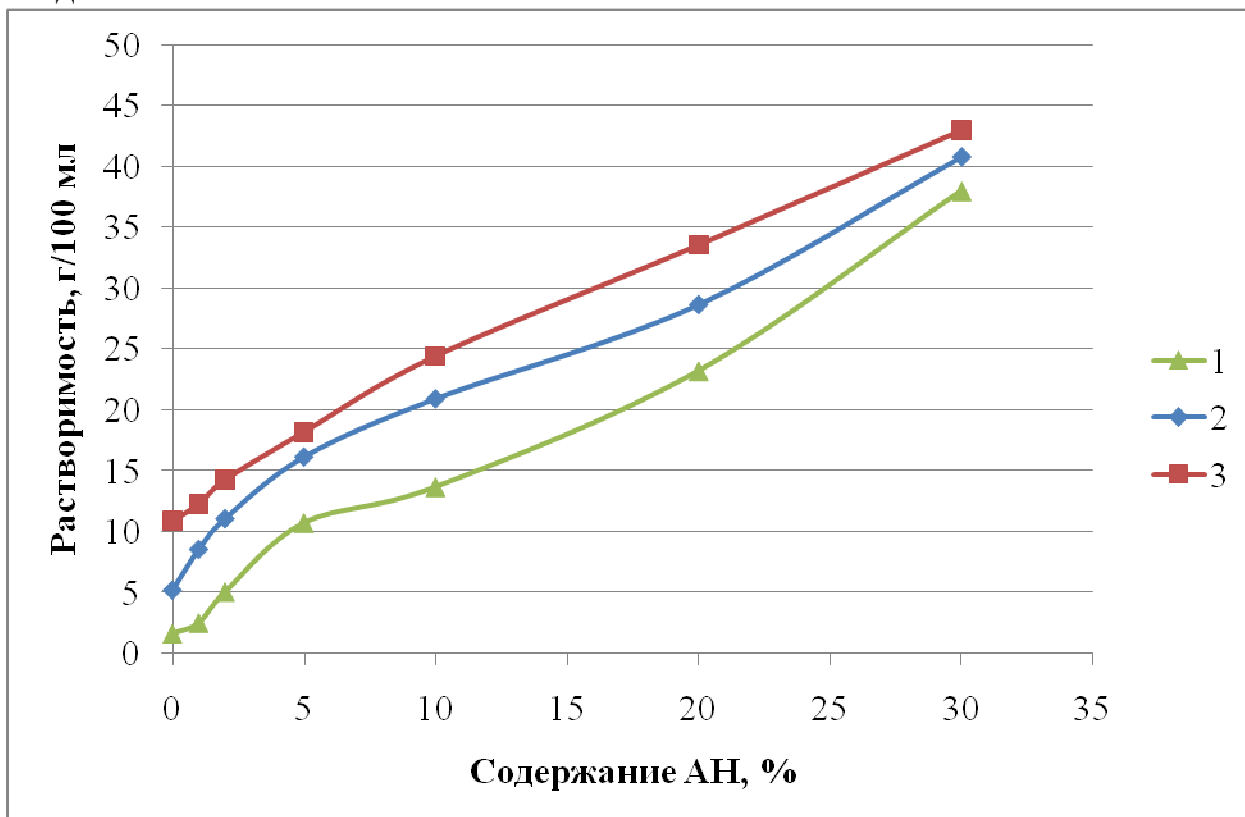


Рисунок 3.27 – Зависимость растворимости бикомпонентных пленок КК/АН от содержания АН, где 1- растворимость в холодной воде за 30 мин, 2- растворимость в холодной воде за 24 ч, 3- растворимость в горячей воде

Однако результаты определения растворимости крахмальной составляющей пленок отрицательны – полностью отсутствует реакция КК на йодный индикатор (рисунок 3.28).

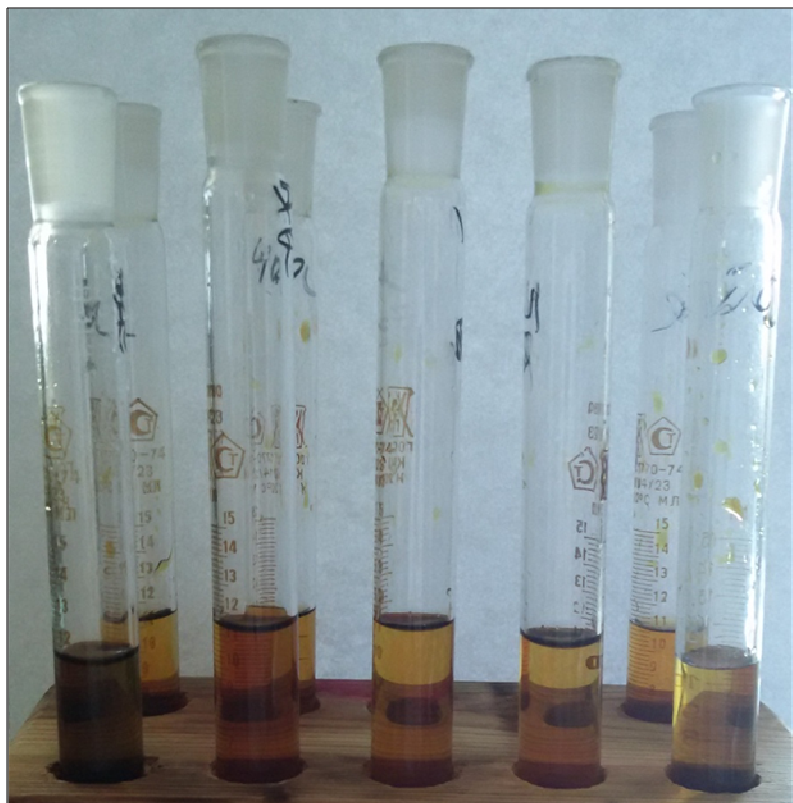


Рисунок 3.28 – Реакция фильтрата на йодный индикатор

Такие результаты свидетельствуют о том, что растворимой частью бикомпонентных пленок КК:АН является только АН. Однако, растворимость пленок всегда выше общего содержания АН в пленке на 1-14%, т.е. АН не является единственным растворимым компонентом пленки. Исходя из состава пленки, можно предположить, что также растворяется глицерин, содержащийся в них. Содержание глицерина в пленках, при условии полного отсутствия влаги одинаково для всех пленок – 13,3%, что хорошо объясняет экспериментальные данные.

Тот факт, что регенерированный крахмал, т.е. крахмал, прошедший стадии растворения и сушки в процессе получения пленки, теряет растворимость в воде можно объяснить тем, что в процессе растворения и желатинирования (нагревание при температуре 90 °С) происходит разрушение структуры зерен крахмала, а на стадии сушки формируется новая система водородных межмолекулярных связей. В частности, при разрушении зерен (сферических агрегатов тончайших игольчатых кристаллов) крахмала макромолекулы амилозы высвобождаются и переходят в фазу раствора. Последующее испарение воды приводит к росту концентрации раствора и, как следствие, образованию более плотной взаимной упаковки макромолекул амилозы и амилопектина, по сравнению с той, которую они имели в исходном крахмале. Образовавшаяся надмолекулярная структура имеет развитую систему межмолекулярных водородных связей, в том числе поперечные сшивки между макромолекулами амилозы, что затрудняет диффузию макромолекул воды и приводит к нерастворимости крахмала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что растворы композиций кукурузного крахмала с альгинатом натрия и агар-агаром обладают свойствами неньютоновских жидкостей, вязкость которых зависит от напряжения сдвига. Для математического описания поведения композиций с альгинатом натрия в наибольшей степени подходит степенная зависимость уравнения Оствальда-де-Вилла, соответствующая модели псевдопластической жидкости, а для композиций крахмала с агар-агаром – уравнение Гершеля-Балкли, сочетающее в себе модели псевдопластической и вязкопластичной жидкостей.

Показано, что зависимость вязкости и энергии активации вязкого течения от состава для композиций кукурузного крахмала с альгинатом натрия носит экстремальный характер, в то время как для композиций с агар-агаром эта зависимость монотонна, что вызвано выделением альгината натрия в виде тонкодисперсной фазы коллоидных размеров.

Найдена корреляция зависимости свойств растворов композиций кукурузного крахмала с альгинатом натрия от состава с механическими свойствами сформованных из них пленок: прочность на разрыв и удлинение растут при добавлении альгината натрия. Добавление агар-агара к кукурузному крахмалу также увеличивает прочность пленки, но в меньшей степени.

Установлено, что содержание непленкообразующих добавок не должно превышать 5%. В противном случае механические свойства пленок существенно ухудшаются.

Определены растворимость бикомпонентных пленок в воде, а также их влагопроницаемость и показано, что растворимость крахмальных пленок пропорционально растет с ростом содержания в пленке альгината натрия при незначительном росте влагопроницаемости.

Полученные пленки имеют перспективу применения в качестве съедобной упаковки для порций круп, макарон, каш, специй и других не влажных продуктов питания.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковальчик, Н.В. Сравнительная оценка управления отходами в Беларуси и Европейском Союзе/ Н. В. Ковальчик, М.И. Струк, В.С. Хомич/ Вестник БГУ.-2011.-№1
2. Клинков, А.С. Рециклинг и утилизация тары и упаковки/ А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов [и др.].- Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 112 с
3. Савицкая, Т.А. Съедобные пленки и покрытия: помощь человека окружающей среде или новый продукт питания/ Т. А. Савицкая, Е.А.Готина, Хуо По//Биология и химия.– 2014. – № 6. – С.3-9
4. Закирова, А.Ш. Влияние ферментативной обработки горохового крахмала на физико- механические свойства биопленок/А.Ш. Закирова, Т.Н. Манакова, А.В. Канарский//Вестник ВГУИТ.–2013.–№2.–С.187-190
5. Kerry J.P. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review / J.P.Kerry, M.N. O’Grady, S.A.Hogan // Meat Science. — Vol.74, Is.1, September 2006, — P.113-130.
6. Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Accelerated Landfill Conditions: American Standard Testing Method International D 5526-12. – Введ. 01.02.2012. – American National Standards Institute, 2012 – 6 с.
7. Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under High-Solids Anaerobic-Digestion Conditions: American Standard Testing Method International D 5511-12. – Введ. 01.02.2012. – American National Standards Institute, 2012 – 7 с.
8. Standard Test Method for Determining the Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Presence of Municipal Sewage Sludge: American Standard Testing Method International D 5210-07. – Введ. 01.02.2007. – American National Standards Institute, 2007 – 5 с.
9. Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis: American Standard Testing Method International D 6866-12. – Введ. 01.02.2012. – American National Standards Institute, 2012 – 14 с.
10. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation: European Standard NF EN 13432. – Введ. 01.02.2000. – EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2000. – 28 с.
11. Kester, J.J. Edible Films and Coatings: A Review / J.J.Kester // Food Technologies. - 1986. - Vol. 40, №1 – P.47-59

12. Кряжев, В.Н. Последние достижения химии и технологии производных крахмала/ В.Н.Кряжев, В.В.Романов, В.А. Широков // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С.5-12
13. Valguera, V. Edible Films and Coatings: structure? Active functions and trends in their use / V. Valguera, J.P.Quintero, J.A.Munoz, A.Ibarz // Trends in Food Science and Technology. – 2011. – Vol.22, № 6. – P.292 – 303.
14. Бибик, Е. Е. Реология дисперсных систем / Е. Е. Бибик. Л. –: Изд-во ЛГУ, 1981. – 171 с.
15. Урьев, Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н. Б. Урьев, А. А. Потанин. – М. : Химия, 1988. – 255 с.
16. Урьев, Н. Б. Текучесть суспензий и порошков /Н. Б. Урьев. – М. : Химия, 1992. – 252 с.
17. Овчинников, П. Ф. Реология тиксотропных систем / АН УССР. Ин-т коллоидной химии и химии воды. - Киев : Наук. думка, 1972. - 120 с.
18. Матвеев, В. Н. Вязкость и структура дисперсных систем / В. Н. Матвеев, Е. А. Кирсанов // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия – 2011. – Т. 52, №4. – С. 243 - 278
19. Green, H. Analysis of Thixotropy of Pigment-Vehicle Suspensions - Basic Principles of the Hysteresis Loop / Henry Green, Ruth Weltmann // Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition – 1943. – V. 15, № 3. – P. 201–206
20. Ловкис, З.В. Качество и безопасность пищевых продуктов / З.В.Ловкис [и др.].– Минск: ИВЦ Минфина, 2010.–398 с.
21. Ловкис,З.В. Технология крахмала и крахмалопродуктов / З.В. Ловкис, В.В. Литвяк, Н.Н. Петюшев.–Минск: Асобны, 2007.– 178 с.
22. Jimenez, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review/ Alberto Jimenez, Pau Talens, Amparo Chiralt // Food Bioprocess Technology – 2012. – № 5. – P. 2058–2076
23. Miles, M. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch / Mervyn Miles, Victor Morris, Paul Orford, Stephen Ring // Carbohydrate Research – 1985. – V. 135, № 2. – P. 271–281
24. Menzel , C. Starch structures and their usefulness in the production of packaging materials/ Swedish University of Agricultural Sciences, 2014– 57 p.
25. Wawro, D. Forming Conditions and Mechanical Properties of Potato Starch Films. / D. Wawro, J. Kazimierzczak // FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe – 2008. - V. 16, No. 6 – P. 106-112
26. Pareta, R. A novel method for the preparation of starch films and coatings / R. Pareta, M. J. Edirisinghe // Carbohydrate Polymers – 2006. – V.63, №3 – P. 425–431

27. Park, S. Y.; Characteristics of Different Molecular Weight Chitosan Films Affected by the Type of Organic Solvents / S. Y. Park, K. S. Marsh, J. W. Rhim // *Journal of Food Science* – 2002. – V. 67, №1 - P. 194–197
28. Borcharda, W. Phase diagram of the system sodium alginate/water: A model for biofilms / W. Borcharda, A. Kenninga, A. Kappa, C. Mayerb // *International Journal of Biological Macromolecules* – 2005. – V. 35, №5 - P. 247–256
29. Stanley, N. F. Food polysaccharides and their applications / Stephen A. M.; Ed.: New York, 1995 – P. 456
30. Phan, D. Functional Properties of Edible Agar-Based and Starch-Based Films for Food Quality Preservation / Phan, Debeaufort, Luu, Voilley // *Journal of Agriculture and Food Chemistry* – 2005. – V.53 №4 – P. 973–981
31. Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Materials: : American Standard Testing Method International ASTM E96-95. – Введ. 01.02.1995. – American National Standards Institute, 1995 – 8 с.
32. Maizura, M. Antibacterial activity and mechanical properties of partially hydrolyzed sago starch-alginate edible film containing lemongrass oil / Maizura, Fazilah, Norziah, Karim // *Journal of Food Science* – 2007. – V. 72 №6 – P. 324-330
33. Lagarrigue, S. The Rheology of Starch Dispersions at High Temperatures and High Shear Rates: A Review / S. Lagarrigueand, G. Alvarez// *Journal of Food Engineering* - 2001. - V.50, №1 – P. 189-202
34. Справочник химика / в 3 т. Ред. коллегия: акад. Б. П. Никольский [и др.]. - Л. : «Химия», Ленингр. отд-ние, 1971.
35. Kasehagen, L. JNonlinear Shear and Extensional Rheology of Long-Chain Randomly Branched Polybutadiene / L. J. Kasehagen. and C. W. Macosko // *Journal of Rheology* – 1998. – V.42, №9 – P. 1303-1327
36. Виноградов Г.В. Реология полимеров/ Г.В.Виноградов. М.Я.Малкин М.:Химия, 1977.440 с.
37. Липатов, Ю. С. Коллоидная химия полимеров / Ю. С. Липатов - Киев: Наук. думка, 1984. - 343 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 - Расчитанные коэффициенты реологических моделей для растворов смесей КК:АА

АА, %	Т, К	Значения коэффициентов уравнения													
		Оствальда-де-Вилла			Гершеля-Балкли			Бингама				Кэссона			
		К	n	R_{eq}^2	τ_0	К	n	R_{eq}^2	τ_0	К	С	R_{eq}^2	a	b	R_{eq}^2
0%	343	9,627	0,344	0,995	6,190	5,687	0,417	0,999	23,282	0,160	-0,080	0,989	0,195	20,184	0,990
	333	9,984	0,349	0,996	7,243	5,467	0,432	0,999	24,367	0,171	-0,083	0,990	0,205	20,925	0,991
	323	9,302	0,351	0,995	7,593	4,676	0,446	0,999	22,797	0,160	-0,077	0,991	0,201	19,387	0,992
	313	9,881	0,351	0,995	8,883	4,584	0,458	0,999	24,220	0,170	-0,080	0,991	0,209	20,466	0,993
	303	14,427	0,309	0,989	15,868	4,555	0,467	0,999	31,501	0,178	-0,083	0,991	0,207	26,513	0,994
	Среднее R_{eq}^2			0,994	Среднее R_{eq}^2			0,999	Среднее R_{eq}^2			0,990	Среднее R_{eq}^2		
2%	353	12,834	0,374	0,980	4,577	3,364	0,534	0,999	21,244	0,204	-0,091	0,991	0,247	25,305	0,989
	343	14,008	0,372	0,978	12,645	4,552	0,520	0,999	29,841	0,255	-0,113	0,993	0,271	28,369	0,991
	333	8,916	0,441	0,998	13,139	3,920	0,556	0,999	30,606	0,278	-0,120	0,993	0,313	20,960	0,991
	323	10,760	0,429	0,992	16,207	4,031	0,566	0,999	35,103	0,301	-0,127	0,995	0,324	24,305	0,993
	313	15,041	0,407	0,997	19,451	6,783	0,517	0,999	47,290	0,371	-0,169	0,994	0,343	34,004	0,989
	Среднее R_{eq}^2			0,989	Среднее R_{eq}^2			0,999	Среднее R_{eq}^2			0,993	Среднее R_{eq}^2		
5%	353	7,047	0,437	0,996	10,846	3,541	0,534	1,000	23,061	0,204	-0,085	0,990	0,261	18,359	0,989
	343	10,536	0,401	0,996	12,578	4,623	0,516	1,000	26,734	0,243	-0,103	0,986	0,282	22,039	0,988
	333	9,391	0,427	0,996	12,449	4,005	0,549	1,000	26,833	0,269	-0,112	0,992	0,308	20,290	0,990
	323	10,128	0,434	0,996	13,859	4,236	0,558	1,000	29,573	0,303	-0,126	0,992	0,330	21,959	0,991
	313	13,474	0,426	0,997	13,552	7,033	0,515	1,000	39,485	0,376	-0,162	0,992	0,363	29,304	0,988
	Среднее R_{eq}^2			0,996	Среднее R_{eq}^2			1,000	Среднее R_{eq}^2			0,990	Среднее R_{eq}^2		
10%	343	12,136	0,431	0,999	2,954	4,259	0,454	1,000	37,932	0,371	-0,188	0,990	0,343	27,409	0,980
	333	11,163	0,443	0,998	11,559	6,070	0,528	1,000	36,350	0,359	-0,161	0,991	0,356	24,896	0,988
	323	16,231	0,426	0,997	15,723	8,984	0,510	1,000	43,389	0,390	-0,108	0,985	0,418	26,517	0,985
	313	20,427	0,406	0,993	20,912	10,115	0,506	1,000	59,221	0,531	-0,255	0,993	0,410	43,048	0,989
	303	9,438	0,457	0,998	24,730	8,893	0,481	1,000	31,615	0,356	-0,176	0,991	0,349	21,998	0,982
	Среднее R_{eq}^2			0,997	Среднее R_{eq}^2			1,000	Среднее R_{eq}^2			0,990	Среднее R_{eq}^2		
20%	357	8,075	0,503	0,999	6,559	7,124	0,519	1,000	34,362	0,429	-0,209	0,993	0,391	23,405	0,983
	353	8,198	0,503	0,999	12,301	6,079	0,543	1,000	37,257	0,405	-0,184	0,994	0,380	25,650	0,990
	343	10,512	0,493	1,000	12,082	7,022	0,563	1,000	41,265	0,481	-0,216	0,995	0,421	27,769	0,990
	333	14,128	0,477	0,999	23,177	6,958	0,562	1,000	56,196	0,572	-0,258	0,994	0,449	38,776	0,990
	323	20,035	0,456	0,999	22,067	13,826	0,566	1,000	90,787	0,668	-0,304	0,995	0,451	67,660	0,990
	Среднее R_{eq}^2			0,999	Среднее R_{eq}^2			1,000	Среднее R_{eq}^2			0,994	Среднее R_{eq}^2		
30%	353	14,042	0,481	0,982	14,600	10,042	0,512	1,000	44,880	0,597	-0,278	0,995	0,471	30,923	0,987
	343	14,543	0,480	0,997	10,575	11,574	0,514	1,000	50,700	0,638	-0,302	0,994	0,483	34,162	0,986
	333	18,615	0,470	0,998	10,259	16,000	0,492	1,000	64,042	0,762	-0,369	0,992	0,519	43,719	0,984
	323	25,592	0,450	0,999	14,365	31,219	0,424	1,000	83,692	0,959	-0,515	0,990	0,550	60,706	0,976
	313	43,859	0,403	0,999	20,491	30,763	0,500	1,000	220,796	0,934	-0,453	0,990	0,450	183,009	0,983
	Среднее R_{eq}^2			0,995	Среднее R_{eq}^2			1,000	Среднее R_{eq}^2			0,993	Среднее R_{eq}^2		